

PCT/JP03/11453

03.10.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 03 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月21日

REC'D 21 NOV 2003

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-305890  
[ST. 10/C]: [JP2002-305890]

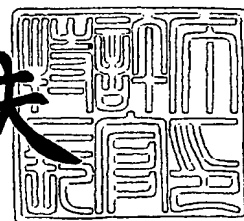
出 願 人  
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3092066

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1024506  
【提出日】 平成14年10月21日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 F01N 3/02  
F01N 3/08  
【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置  
【請求項の数】 33  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 仲野 泰彰  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 広田 信也  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003207  
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100077517  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石田 敬  
【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100092624  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鶴田 準一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008268

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0211566

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する  $\text{NO}_x$  を排気通路内において浄化するようにした内燃機関の排気浄化装置において、表面上に塩基点の存在する担体を用いると共に担体表面上に、リーン空燃比のもとで  $\text{NO}_x$  を吸収しうる  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒を分散して担持させた  $\text{NO}_x$  浄化触媒と、担体表面上に、リーン空燃比のもとで  $\text{NO}_x$  を吸収しうる  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成すると共に貴金属触媒を分散して担持させた  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒とを機関排気通路内に直列に配置し、排気ガス中の  $\text{NO}_x$  が主に  $\text{NO}_x$  浄化触媒によって浄化されているときには  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上に担持された貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に  $\text{NO}_x$  浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、排気ガス中の  $\text{NO}_x$  が主に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒によって浄化されているときには  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の  $\text{NO}_x$  吸蔵能力が飽和する前に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2】  $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度が第 1 の温度領域にあるときに排気ガス中の  $\text{NO}_x$  が主に  $\text{NO}_x$  浄化触媒によって浄化され、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度が該第 1 の温度領域よりも高温側の第 2 の温度領域にあるときに排気ガス中の  $\text{NO}_x$  が主に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒によって浄化される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3】  $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度および  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度を代表する代表温度が予め定められた設定温度よりも低いときには  $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度が第 1 の温度領域にあると判断されると共に該代表温度が予め定められた設定温度よりも高いときには  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度が第 2 の温度領域にあると判断され、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度が第 1 の温度領域にあると判断されたときには  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上に担持された貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に  $\text{NO}_x$  浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度が第 2 の温度領域にあると判断されたときには  $\text{NO}_x$

NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒のNO<sub>x</sub> 吸蔵能力が飽和する前にNO<sub>x</sub> 吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる請求項2に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項4】 NO<sub>x</sub> 浄化触媒の担体がアルミナからなり、NO<sub>x</sub> 浄化触媒に担持された貴金属触媒が白金からなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項5】 NO<sub>x</sub> 浄化触媒の担体の内部にアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類を含有せしめ、それによって触媒担体表面上の塩基点の数を増大するか又は塩基点における塩基性を強めるようにした請求項4に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項6】 NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒の担体表面上に担持されたNO<sub>x</sub> 吸収剤がアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類からなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項7】 NO<sub>x</sub> 浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、このときのリーン時間に対するリッチ時間の割合は、排気浄化触媒の温度が200℃から250℃のときにNO<sub>x</sub> 浄化率が90パーセント以上となる割合に設定されている請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項8】 NO<sub>x</sub> 浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒量を算出するための手段を具備し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項9】 NO<sub>x</sub> 浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒量を推定するための手段を具備し、推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項10】 NO<sub>x</sub> 浄化触媒から流出する排気ガス中のNO<sub>x</sub> 濃度を検出するためのNO<sub>x</sub> 濃度センサを具備し、NO<sub>x</sub> 濃度センサにより検出されたNO<sub>x</sub> 濃度が設定値を越えたときにNO<sub>x</sub> 浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸

素被毒量が許容値を越えたと判断される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 1 1】  $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒が解消されたか否かを判断する手段を具備し、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 1 2】  $\text{NO}_x$  浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサを具備し、 $\text{NO}_x$  浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられた後、 $\text{NO}_x$  浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比がリッチになったときに  $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断される請求項 1 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 1 3】 排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  は  $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒により酸化された後に  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体上に保持される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 1 4】  $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒を解消すべく  $\text{NO}_x$  浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられたときに  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体上に保持されている  $\text{NO}_x$  が  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体上から放出され還元される請求項 1 3 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 1 5】  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面の塩基性の強さを、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上に  $\text{SO}_x$  が硫酸イオンの形で保持される強さに設定した請求項 1 3 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 1 6】  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上に保持された  $\text{SO}_x$  を  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上から放出させる際には  $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度が  $\text{SO}_x$  放出温度まで上昇せしめられた後、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度を  $\text{SO}_x$  放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、該  $\text{SO}_x$  放出温度がほぼ  $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  である請求項 1 5 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 1 7】 排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  はリーン空燃比のもとで、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の担体表面上に担持された  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収される

請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 18】  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された  $\text{NO}_x$  吸収量を算出するための手段を具備し、算出された  $\text{NO}_x$  吸収量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項 17 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 19】  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された  $\text{NO}_x$  吸収量を推定するための手段を具備し、推定された  $\text{NO}_x$  吸収量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項 17 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 20】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒から流出する排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検出するための  $\text{NO}_x$  濃度センサを具備し、 $\text{NO}_x$  濃度センサにより検出された  $\text{NO}_x$  濃度が設定値を越えたときに  $\text{NO}_x$  吸収剤の  $\text{NO}_x$  吸収量が許容値を越えたと判断される請求項 17 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 21】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された  $\text{SO}_x$  を  $\text{NO}_x$  吸収剤から放出させる際には  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度が  $\text{SO}_x$  放出温度まで上昇せしめられた後、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度を  $\text{SO}_x$  放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、該  $\text{SO}_x$  放出温度がほぼ  $600^\circ\text{C}$  以上である請求項 17 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 22】  $\text{NO}_x$  浄化触媒と  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の配列順序が触媒の塩基性の強さに応じて決定され、塩基性の強い方の触媒が塩基性の弱い方の触媒よりも上流側に配置される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 23】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒が  $\text{NO}_x$  浄化触媒の上流側に配置される請求項 22 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 24】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の上流側に酸性質の触媒を配置した請求項 23 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 25】  $\text{NO}_x$  浄化触媒の上流に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒を配置した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 26】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒がパティキュレートフィルタからなる請求項 25 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 27】  $\text{NO}_x$  浄化触媒の下流に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒を配置した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 28】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒がパティキュレートフィルタからなる請求項 27 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 29】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の上流および下流に夫々  $\text{NO}_x$  浄化触媒を配置した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 30】  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒がパティキュレートフィルタからなる請求項 29 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 31】 機関排気通路内に還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比をリッチにするようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 32】 機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大した状態で燃焼室内における空燃比をリッチにすることにより排気ガスの空燃比をリッチにするようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 33】 機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、排気浄化触媒の温度を上昇すべきときには再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大させる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  を浄化するための触媒として、アルミナからなる担体の表面上にアルカリ金属或



いはアルカリ土類からなる $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成し、更に白金のような貴金属触媒を担体表面上に担持した触媒が公知である（例えば特許文献1 参照）。この触媒では、排気ガスの空燃比がリーン有的时候には排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$  は白金により酸化されて硝酸塩の形で $\text{NO}_x$  吸収剤内に吸収される。次いで排気ガスの空燃比が短時間リッチにされるとこの間に $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収されていた $\text{NO}_x$  が放出されると共に還元され、次いで再び排気ガスの空燃比がリーンに戻されると $\text{NO}_x$  吸収剤への $\text{NO}_x$  の吸収作用が開始される。

#### 【0003】

一方、排気ガス中には $\text{SO}_x$  も含まれており、 $\text{NO}_x$  吸収剤には $\text{NO}_x$  に加えて $\text{SO}_x$  も吸収される。この場合 $\text{SO}_x$  は硫酸塩の形で吸収される。ところがこの硫酸塩は硝酸塩に比べて分解しやすく、排気ガスの空燃比を単にリッチにただけでは分解しない。従って $\text{NO}_x$  吸収剤内には $\text{SO}_x$  の吸収量が次第に増大し、それに伴って $\text{NO}_x$  を吸収しえなくなる。従ってこのような $\text{NO}_x$  吸収剤を用いた場合には時折 $\text{SO}_x$  を放出させる必要がある。ところで硫酸塩は触媒の温度が $600^\circ\text{C}$ 以上になると分解しやすくなり、このとき排気ガスの空燃比をリッチにすると $\text{NO}_x$  吸収剤から $\text{SO}_x$  が放出される。従ってこのような $\text{NO}_x$  吸収剤を用いた場合において $\text{NO}_x$  吸収剤から $\text{SO}_x$  を放出させるときには触媒の温度が $600^\circ\text{C}$ 以上に維持されかつ排気ガスの空燃比がリッチに維持される。

#### 【0004】

さて、このような $\text{NO}_x$  吸収剤の層を設けると $\text{NO}_x$  に加えて必ず $\text{SO}_x$  も吸収されるので $\text{SO}_x$  が吸収されるのを阻止するためにはこのような $\text{NO}_x$  吸収剤の層を設けないようにすればよいことになる。そこでアルミナからなる担体上に白金のみを担持するようにした触媒が提案されている（特許文献2 参照）。この特許文献2 にはアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合でも空燃比がリーンのときに触媒に $\text{NO}_x$  が捕獲され、空燃比を交互にリーンとリッチに切換えれば $\text{NO}_x$  を浄化しうることが記載されている。

#### 【0005】

また、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する $\text{NO}_x$  を浄化しうる触媒として、ゼオライト上に遷移金属或いは貴金属を担持したリーン $\text{NO}$

X 触媒が知られている。このリーンNO<sub>X</sub> 触媒は排気ガス中のHCとNO<sub>X</sub> を吸収してNO<sub>X</sub> を還元する機能を有するが酸素が吸着するとNO<sub>X</sub> の浄化性能が著しく低下する。そこでこの吸着酸素を離脱させるためにリーンNO<sub>X</sub> 触媒に流入する排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするようにした内燃機関が公知である（特許文献3 参照）。このリーンNO<sub>X</sub> 触媒はリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときであってもNO<sub>X</sub> を還元することができるという特徴を有するが、排気ガス中にNO<sub>X</sub> 還元用のHCを供給する必要がある、耐熱性が低く、50パーセント以下の浄化率しか得られないという欠点を有している。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特許第2600492号公報

##### 【特許文献2】

特開平11-285624号公報

##### 【特許文献3】

特許第3154110号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

さて、上述したようにアルミナからなる担体の表面上にNO<sub>X</sub> 吸収剤の層を形成すると排気ガスの空燃比がリーンのときに排気ガス中に含まれるNO<sub>X</sub> がNO<sub>X</sub> 吸収剤に吸収され、斯くしてNO<sub>X</sub> が大気中に放出するのを抑制することができる。しかしながらNO<sub>X</sub> 吸収剤によるNO<sub>X</sub> の吸収作用はNO<sub>X</sub> 吸収剤の温度が或る程度以上高くないと良好に行われず、NO<sub>X</sub> 吸収剤の温度がほぼ250℃よりも低くなるにつれてNO<sub>X</sub> 吸収剤のNO<sub>X</sub> 吸収能力は次第に低下する。

#### 【0008】

一方、本発明者等は担体上にNO<sub>X</sub> 吸収剤の層を形成した触媒の研究を進める一方で、担体上にNO<sub>X</sub> 吸収剤の層を有していない触媒についても研究を進めてきた。その結果、担体上にNO<sub>X</sub> 吸収剤の層を有しない触媒、例えばアルミナからなる担体上に白金のみを担持した触媒では、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに空燃比を一時的にリッチにすると触媒温度が250℃以下の低温

のときに90パーセント以上の $\text{NO}_x$  浄化率が得られることが判明したのである。従ってこの触媒と $\text{NO}_x$  吸収剤を担持した触媒とを組合せて用いると触媒の温度が250℃以下の低温領域から触媒の温度が250℃以上の高温領域まで広い温度領域に亘って $\text{NO}_x$  を浄化することができる。

#### 【0009】

そこで本願発明者等は、アルミナからなる担体上に白金のみを担持した触媒を用いると低温時に高い $\text{NO}_x$  浄化率を得ることができる理由について種々の角度から検討し、その結果、次のような結論に達した。即ち、概略的に言うと白金は本来的に低温での活性を有しており、排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$  は白金の表面上において直接分解され、或いは選択的に還元される。また、アルミナからなる担体の表面には塩基点が存在し、白金の表面上で酸化された $\text{NO}_x$  が $\text{NO}_2$  の形で担体表面上に吸着し、或いは硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の形で担体表面上の塩基点上に保持される。 $\text{NO}_x$  の浄化が行われる際にはこれら種々の作用が同時に行われており、その結果90パーセント以上の高い浄化率が得られる。

#### 【0010】

ところで、アルミナからなる担体上に白金のみを担持した触媒をリーン空燃比の排気ガスにさらしておくると $\text{NO}_x$  浄化率が次第に低下していく。これは白金の表面が酸素原子により覆われ、即ち白金の表面が酸素被毒を受け、それによって一方では白金表面での $\text{NO}_x$  直接分解や $\text{NO}_x$  の選択還元が生じにくくなったことに起因している。事実、このとき空燃比を一時的にリッチにすると白金表面を覆っている酸素原子が $\text{HC}$ や $\text{CO}$ の酸化のために消費され、即ち白金表面の酸素被毒が解消され、次いで空燃比がリーンに戻されると再び $\text{NO}_x$  の直接分解や $\text{NO}_x$  の選択還元が良好に行われる。

#### 【0011】

一方、白金表面が酸素原子によって覆われると $\text{NO}_x$  は白金表面上において酸化されやすくなり、従って担体上に吸着され、或いは保持される $\text{NO}_x$  の量は増大する。それにもかかわらず $\text{NO}_x$  浄化率が低下するということは、 $\text{NO}_x$  の浄化作用に対しては $\text{NO}_x$  の直接分解或いは $\text{NO}_x$  の選択還元が支配的であることになる。従ってアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合には白金の表

面全体が酸素被毒を生じないようにすることが最重要課題であり、従って白金の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えることが必要となる。

#### 【0012】

なお、排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると担体上に吸着している $\text{NO}_x$  或いは担体上に保持されている硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ は $\text{HC}$ および $\text{CO}$ によって還元される。即ち、白金表面の酸素被毒を解消すべく排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えると担体上に吸着され或いは保持されている $\text{NO}_x$  は除去され、従って空燃比がリッチからリーンに戻されると再び $\text{NO}_x$  の吸着作用或いは硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の保持作用が開始される。

#### 【0013】

上述したようにアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合に $\text{NO}_x$  の高い浄化率を確保するには白金の表面全体が酸素被毒を生じないようにすることが必要である。しかしながら特許文献2および3のいずれもこのことに関して何ら示唆していない。即ち、特許文献2は、 $\text{NO}_x$  が浄化されるのは全て $\text{NO}_x$  の吸着作用に基因しているとの前提に立って検討した結果を示しており、白金の酸素被毒が $\text{NO}_x$  の浄化率を支配することに気付いていない。従って当然のことながら特許文献2は250℃以下の低温でもって高い浄化率を得られることについては何ら示唆していない。

#### 【0014】

また、引用文献3はゼオライトからなるリーン $\text{NO}_x$  触媒を対象としており、このリーン $\text{NO}_x$  触媒への酸素の吸着が $\text{NO}_x$  浄化率に影響を与えることを開示しているものの、白金表面の酸素被毒が $\text{NO}_x$  浄化率を支配することについては何ら示唆していない。このゼオライトには塩基点が存在しないためにアルミナを用いたときとは $\text{NO}_x$  の浄化の仕方が異なっているばかりでなく50パーセント以上の $\text{NO}_x$  浄化率を得ることは困難であり、従って特許文献3は250℃以下で90パーセント以上の高い浄化率を得られることを示唆する文献とはなり得ない。

#### 【0015】

本発明は、白金表面、即ち貴金属表面の酸素被毒が $\text{NO}_x$ の浄化率を支配することをつきとめ、これに基づいて高い $\text{NO}_x$ 浄化率を確保するようにした内燃機関の排気浄化装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

即ち、1番目の発明では、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する $\text{NO}_x$ を排気通路内において浄化するようにした内燃機関の排気浄化装置において、表面上に塩基点の存在する担体を用いると共に担体表面上に、リーン空燃比のもとで $\text{NO}_x$ を吸収しうる $\text{NO}_x$ 吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒を分散して担持させた $\text{NO}_x$ 浄化触媒と、担体表面上に、リーン空燃比のもとで $\text{NO}_x$ を吸収しうる $\text{NO}_x$ 吸収剤の層を形成すると共に貴金属触媒を分散して担持させた $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とを機関排気通路内に直列に配置し、排気ガス中の $\text{NO}_x$ が主に $\text{NO}_x$ 浄化触媒によって浄化されているときには $\text{NO}_x$ 浄化触媒の担体表面上に担持された貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に $\text{NO}_x$ 浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、排気ガス中の $\text{NO}_x$ が主に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒によって浄化されているときには $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒の $\text{NO}_x$ 吸蔵能力が飽和する前に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる。

【0017】

2番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の温度が第1の温度領域にあるときに排気ガス中の $\text{NO}_x$ が主に $\text{NO}_x$ 浄化触媒によって浄化され、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒の温度が第1の温度領域よりも高温側の第2の温度領域にあるときに排気ガス中の $\text{NO}_x$ が主に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒によって浄化される。

【0018】

3番目の発明では2番目の発明において、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の温度および $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒の温度を代表する代表温度が予め定められた設定温度よりも低いときには $\text{NO}_x$ 浄化触媒の温度が第1の温度領域にあると判断されると共にこの代表温度が予め定められた設定温度よりも高いときには $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒の温度が第2の温度領域にあると判断され、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の温度が第1の温度領域にあると判

断されたときには $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上に担持された貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に $\text{NO}_x$  浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度が第2の温度領域にあると判断されたときには $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の $\text{NO}_x$  吸蔵能力が飽和する前に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる。

#### 【0019】

4番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体がアルミナからなり、 $\text{NO}_x$  浄化触媒に担持された貴金属触媒が白金からなる。

#### 【0020】

5番目の発明では4番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体の内部にアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類を含有せしめ、それによって触媒担体表面上の塩基点の数を増大するか又は塩基点における塩基性を強めるようにしている。

#### 【0021】

6番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の担体表面上に担持された $\text{NO}_x$  吸収剤がアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類からなる。

#### 【0022】

7番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、このときのリーン時間に対するリッチ時間の割合は、排気浄化触媒の温度が $200^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ のときに $\text{NO}_x$  浄化率が90パーセント以上となる割合に設定されている。

#### 【0023】

8番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒量を算出するための手段を具備し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

#### 【0024】

9 番目の発明では 1 番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒量を推定するための手段を具備し、推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

【0025】

10 番目の発明では 1 番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒から流出する排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検出するための  $\text{NO}_x$  濃度センサを具備し、 $\text{NO}_x$  濃度センサにより検出された  $\text{NO}_x$  濃度が設定値を越えたときに  $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒量が許容値を越えたと判断される。

【0026】

11 番目の発明では 1 番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒が解消されたか否かを判断する手段を具備し、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

【0027】

12 番目の発明では 11 番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサを具備し、 $\text{NO}_x$  浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられた後、 $\text{NO}_x$  浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比がリッチになったときに  $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断される。

【0028】

13 番目の発明では 1 番目の発明において、排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  は  $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒により酸化された後に  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体上に保持される。

【0029】

14 番目の発明では 13 番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒上に担持された貴金属触媒の酸素被毒を解消すべく  $\text{NO}_x$  浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられたときに  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体上に保持されている  $\text{NO}_x$  が  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体上から放出され還元される。

## 【0030】

15番目の発明では13番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面の塩基性の強さを、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上に  $\text{SO}_x$  が硫酸イオンの形で保持される強さに設定している。

## 【0031】

16番目の発明では15番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上に保持された  $\text{SO}_x$  を  $\text{NO}_x$  浄化触媒の担体表面上から放出させる際には  $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度が  $\text{SO}_x$  放出温度まで上昇せしめられた後、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の温度を  $\text{SO}_x$  放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、 $\text{SO}_x$  放出温度がほぼ  $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  である。

## 【0032】

17番目の発明では1番目の発明において、排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  はリーン空燃比のもとで、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の担体表面上に担持された  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収される。

## 【0033】

18番目の発明では17番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された  $\text{NO}_x$  吸収量を算出するための手段を具備し、算出された  $\text{NO}_x$  吸収量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

## 【0034】

19番目の発明では17番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された  $\text{NO}_x$  吸収量を推定するための手段を具備し、推定された  $\text{NO}_x$  吸収量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

## 【0035】

20番目の発明では17番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒から流出する排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検出するための  $\text{NO}_x$  濃度センサを具備し、 $\text{NO}_x$  濃度センサにより検出された  $\text{NO}_x$  濃度が設定値を越えたときに  $\text{NO}_x$  吸収剤の  $\text{NO}_x$  吸収量が許容値を越えたと判断される。



## 【0036】

21番目の発明では17番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収された $\text{SO}_x$  を $\text{NO}_x$  吸収剤から放出させる際には $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度が $\text{SO}_x$  放出温度まで上昇せしめられた後、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の温度を $\text{SO}_x$  放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、 $\text{SO}_x$  放出温度がほぼ600℃以上である。

## 【0037】

22番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒と $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の配列順序が触媒の塩基性の強さに応じて決定され、塩基性の強い方の触媒が塩基性の弱い方の触媒よりも上流側に配置される。

## 【0038】

23番目の発明では22番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒が $\text{NO}_x$  浄化触媒の上流側に配置される。

## 【0039】

24番目の発明では23番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の上流側に酸性質の触媒を配置している。

## 【0040】

25番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の上流に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒を配置している。

## 【0041】

26番目の発明では25番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒がパーティキュレートフィルタからなる。

## 【0042】

27番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒の下流に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒を配置している。

## 【0043】

28番目の発明では27番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒がパーティキュレートフィルタからなる。

## 【0044】

29番目の発明では1番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒の上流および下流に夫々 $\text{NO}_x$  浄化触媒を配置している。

【0045】

30番目の発明では29番目の発明において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒がパーティキュレートフィルタからなる。

【0046】

31番目の発明では1番目の発明において、機関排気通路内に還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比をリッチにするようにしている。

【0047】

32番目の発明では1番目の発明において、機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大した状態で燃焼室内における空燃比をリッチにすることにより排気ガスの空燃比をリッチにするようにしている。

【0048】

33番目の発明では1番目の発明において、機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、排気浄化触媒の温度を上昇すべきときには再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大させる。

【0049】

【発明の実施の形態】

図1は本発明を圧縮着火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、本発明は火花点火式内燃機関にも適用することもできる。

【0050】

図1を参照すると、1は機関本体、2は各気筒の燃焼室、3は各燃焼室2内に夫々燃料を噴射するための電子制御式燃料噴射弁、4は吸気マニホールド、5は排気マニホールドを夫々示す。吸気マニホールド4は吸気ダクト6を介して排気ターボチャージャ7のコンプレッサ7aの出口に連結され、コンプレッサ7aの入口は

エアクリーナ 8 に連結される。吸気ダクト 6 内にはステップモータにより駆動されるスロットル弁 9 が配置され、更に吸気ダクト 6 周りには吸気ダクト 6 内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置 10 が配置される。図 1 に示される実施例では機関冷却水が冷却装置 10 内に導かれ、機関冷却水によって吸入空気が冷却される。一方、排気マニホルド 5 は排気ターボチャージャ 7 の排気タービン 7 b の入口に連結され、排気タービン 7 b の出口は  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の入口に連結される。また、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の出口は  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 に連結される。排気マニホルド 5 の集合部出口には排気マニホルド 5 内を流れる排気ガス中に例えば炭化水素からなる還元剤を供給するための還元剤供給弁 13 が配置される。

#### 【0051】

排気マニホルド 5 と吸気マニホルド 4 とは排気ガス再循環（以下、EGR と称す）通路 14 を介して互いに連結され、EGR 通路 14 内には電子制御式 EGR 制御弁 15 が配置される。また、EGR 通路 14 周りには EGR 通路 14 内を流れる EGR ガスを冷却するための冷却装置 16 が配置される。図 1 に示される実施例では機関冷却水が冷却装置 16 内に導かれ、機関冷却水によって EGR ガスが冷却される。一方、各燃料噴射弁 3 は燃料供給管 17 を介して燃料リザーバ、いわゆるコモンレール 18 に連結される。このコモンレール 18 内へは電子制御式の吐出量可変な燃料ポンプ 19 から燃料が供給され、コモンレール 18 内に供給された燃料は各燃料供給管 17 を介して燃料噴射弁 3 に供給される。

#### 【0052】

電子制御ユニット 30 はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス 31 によって互いに接続された ROM（リードオンリメモリ）32、RAM（ランダムアクセスメモリ）33、CPU（マイクロプロセッサ）34、入力ポート 35 および出力ポート 36 を具備する。 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 には  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の温度を検出するための温度センサ 20 が取付けられ、 $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 には  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度を検出するための温度センサ 21 が取付けられ、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の出口と  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の入口を連結する排気管 23 内にはこれら触媒 11、12 内を流れる排気ガス温を検出するための温度センサ 22 が配

置される。これら温度センサ 20, 21, 22 の出力信号は夫々対応する A/D 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。なお、実際にはこれら温度センサ 20, 21, 22 のうちの少くとも一つが取付けられる。

#### 【0053】

また、 $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の出口に連結された排気管 24 内には必要に応じて各種のセンサ 25 が配置される。アクセルペダル 40 にはアクセルペダル 40 の踏み込み量 L に比例した出力電圧を発生する負荷センサ 41 が接続され、負荷センサ 41 の出力電圧は対応する A/D 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。更に入力ポート 35 にはクランクシャフトが例えば  $15^\circ$  回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ 42 が接続される。一方、出力ポート 36 は対応する駆動回路 38 を介して燃料噴射弁 3、スロットル弁 9 駆動用ステップモータ、EGR 制御弁 15、および燃料ポンプ 19 に接続される。

#### 【0054】

図 1 に示す  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 はモノリス触媒からなり、この  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の基体上には例えばアルミナからなる触媒担体が担持されている。図 2 はこの触媒担体 45 の表面部分の断面を図解的に示している。図 2 に示されるように触媒担体 45 の表面上には貴金属触媒 46 が分散して担持されており、更に触媒担体 45 の表面上には  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の層が形成されている。

#### 【0055】

本発明による実施例では貴金属触媒 46 として白金が用いられており、 $\text{NO}_x$  吸収剤 47 を構成する成分としては例えばカリウム K、ナトリウム Na、セシウム Cs のようなアルカリ金属、バリウム Ba、カルシウム Ca のようなアルカリ土類、ランタン La、イットリウム Y のような希土類から選ばれた少くとも一つが用いられている。

#### 【0056】

機関吸気通路、燃焼室 2 および  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比を排気ガスの空燃比と称すると  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 は排気ガスの空燃比がリーンのときには  $\text{NO}_x$  を吸収し、排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した  $\text{NO}_x$  を放出する  $\text{NO}_x$  の吸放出作用を行う。なお

、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 上流の排気通路内に燃料（炭化水素）或いは空気が供給されない場合には排気ガスの空燃比は燃焼室 2 内に供給される混合気の実燃比に一致し、従ってこの場合には $\text{NO}_x$  吸収剤 47 は燃焼室 2 内に供給される混合気の実燃比がリーン有的时候には $\text{NO}_x$  を吸収し、燃焼室 2 内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収した $\text{NO}_x$  を放出することになる。

【0057】

即ち、 $\text{NO}_x$  吸収剤 47 を構成する成分としてバリウム Ba を用いた場合を例にとって説明すると、排気ガスの空燃比がリーンの時、即ち排気ガス中の酸素濃度が高いときには排気ガス中に含まれる NO は図 2 に示されるように白金 Pt 46 上において酸化されて  $\text{NO}_2$  となり、次いで $\text{NO}_x$  吸収剤 47 内に吸収されて酸化バリウム BaO と結合しながら硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  の形で $\text{NO}_x$  吸収剤 47 内に拡散する。このようにして $\text{NO}_x$  が $\text{NO}_x$  吸収剤 47 内に吸収される。排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金 Pt 46 の表面で  $\text{NO}_2$  が生成され、 $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の $\text{NO}_x$  吸収能力が飽和しない限り  $\text{NO}_2$  が $\text{NO}_x$  吸収剤 47 内に吸収されて硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  が生成される。

【0058】

これに対し、燃焼室 2 内における空燃比をリッチ或いは理論空燃比にすることによって、又は還元剤供給弁 13 から還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比をリッチ或いは理論空燃比にすると排気ガス中の酸化濃度が低下するために反応が逆方向 ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ ) に進み、斯くして $\text{NO}_x$  吸収剤 47 内の硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  が  $\text{NO}_2$  の形で $\text{NO}_x$  吸収剤 47 から放出される。次いで放出された $\text{NO}_x$  は排気ガス中に含まれる未燃 HC, CO によって還元される。

【0059】

このように排気ガスの空燃比がリーンであるとき、即ちリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中の $\text{NO}_x$  が $\text{NO}_x$  吸収剤 47 内に吸収される。しかしながらリーン空燃比のもとでの燃焼が継続して行われるとその間に $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の $\text{NO}_x$  吸収能力が飽和してしまい、斯くして $\text{NO}_x$  吸収剤 47 により $\text{NO}_x$  を吸収できなくなってしまう。そこで本発明による実施例では図 3 に示されるように $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の吸収能力が飽和する前に還元剤供給弁 1

3から還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比を一時的にリッチにし、それによって $\text{NO}_x$  吸収剤 47から $\text{NO}_x$  を放出させるようにしている。

#### 【0060】

ところで白金 Pt 46は本来的に低温での活性を有している。しかしながら $\text{NO}_x$  吸収剤 47の塩基性はかなり強く、そのために白金 Pt 46の低温での活性、即ち酸化性が弱められてしまう。その結果、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11の温度TCが低下するとNOの酸化作用が弱まり、図6の実線Aで示されるように $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11の温度TCが低下すると $\text{NO}_x$  浄化率が低下する。本発明による実施例では図6からわかるように $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11の温度TCがほぼ $250^\circ\text{C}$ よりも低くなると $\text{NO}_x$  浄化率は急速に低下する。

#### 【0061】

一方、排気ガス中には $\text{SO}_2$  も含まれており、この $\text{SO}_2$  は白金 Pt 46において酸化されて $\text{SO}_3$  となる。次いでこの $\text{SO}_3$  は $\text{NO}_x$  吸収剤 47内に吸収されて酸化バリウム  $\text{BaO}$  と結合しながら、硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の形で $\text{NO}_x$  吸収剤 47内に拡散し、安定した硫酸塩  $\text{BaSO}_4$  を生成する。しかしながら $\text{NO}_x$  吸収剤 47が強い塩基性を有するためにこの硫酸塩  $\text{BaSO}_4$  は安定していて分解しづらく、排気ガスの空燃比を単にリッチにただけでは硫酸塩  $\text{BaSO}_4$  は分解されずにそのまま残る。従って $\text{NO}_x$  吸収剤 47内には時間が経過するにつれて硫酸塩  $\text{BaSO}_4$  が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれて $\text{NO}_x$  吸収剤 47が吸収しうる $\text{NO}_x$  量が低下することになる。

#### 【0062】

ところが、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11の温度を $600^\circ\text{C}$ 以上まで上昇させた状態で排気ガスの空燃比をリッチにすると $\text{NO}_x$  吸収剤 47から $\text{SO}_x$  が放出される。従って本発明による実施例では $\text{NO}_x$  吸収剤 47に吸収されている $\text{SO}_x$  量が増大したときには $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11の温度を $600^\circ\text{C}$ 以上まで上昇させて排気ガスの空燃比をリッチにするようにしている。

#### 【0063】

一方、図1に示す $\text{NO}_x$  浄化触媒 12もモノリス触媒からなり、この $\text{NO}_x$  浄化触媒 12の基体上には触媒担体が担持されている。図4はこの触媒担体 50の

表面部分の断面を図解的に示している。図4に示されるように触媒担体50の表面上には貴金属触媒51が分散して担持されている。本発明では触媒担体50として担体50の表面上に塩基性を示す塩基点の存在する担体を用いられており、本発明による実施例では触媒担体50としてアルミナが用いられている。また、本発明による実施例では貴金属触媒51として白金が用いられている。

#### 【0064】

このように本発明による実施例ではアルミナからなる触媒担体50の表面上には白金Pt51のみが担持されており、アルカリ金属やアルカリ土類からなる $\text{NO}_x$ を吸収しうる $\text{NO}_x$ 吸収剤の層が形成されていない。このようにアルミナからなる触媒担体50の表面上に白金Pt51のみを担持した $\text{NO}_x$ 浄化触媒12について検討した結果、この $\text{NO}_x$ 浄化触媒12ではリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに空燃比を一時的にリッチにすると $\text{NO}_x$ 浄化触媒12の温度がほぼ250℃以下の低温のときに90パーセント以上の $\text{NO}_x$ 浄化率が得られることが判明したのである。

#### 【0065】

その理由について種々の角度から検討した結果、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒12は塩基性が弱いために白金Ptの酸化性が強く、その結果 $\text{NO}_x$ の浄化が行われる際には、白金Pt51の表面における $\text{NO}_x$ の直接分解作用或いは $\text{NO}_x$ の選択還元作用や、触媒担体50上への $\text{NO}_x$ の吸着作用或いは触媒担体50上における $\text{NO}_x$ の保持作用が同時並列的に生じており、これら作用が同時並列的に生じることによって90パーセント以上の高い $\text{NO}_x$ 浄化率が得られるとの結論に達したのである。

#### 【0066】

即ち、前述したように白金Pt51は本来的に低温での活性を有しており、 $\text{NO}_x$ の浄化が行われる際に生じている第1の作用は、排気ガスの空燃比がリーンのときに排気ガス中の $\text{NO}_x$ が白金Pt51の表面においてNとOとに解離された状態で白金Pt51の表面上に吸着され、解離されたNが $\text{N}_2$ となって白金Pt51の表面から脱離する作用、即ち $\text{NO}_x$ の直接分解作用である。この直接分解作用によって一部の $\text{NO}_x$ の浄化作用が行われている。

## 【0067】

$\text{NO}_x$  の浄化が行われる際に生じている第2の作用は、排気ガスの空燃比がリーンのときに白金Pt51の表面上に吸着したNOが排気ガス中のHC又は触媒担体50上に吸着しているHCによって選択的に還元される作用である。この $\text{NO}_x$  選択還元作用によって一部の $\text{NO}_x$  の浄化作用が行われている。

## 【0068】

一方、排気ガス中の $\text{NO}_x$ 、即ちNOは白金Pt51の表面で酸化されて $\text{NO}_2$  となり、更に酸化されると硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ となる。 $\text{NO}_x$  の浄化が行われる際に生じている第3の作用は $\text{NO}_2$  が触媒担体50上に吸着する作用である。この吸着作用によって一部の $\text{NO}_x$  の浄化作用が行われる。また、アルミナからなる触媒担体50の表面上には塩基点が存在し、 $\text{NO}_x$  の浄化が行われる際に生じている第4の作用は硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ が触媒担体50の表面上の塩基点において保持される作用である。この保持作用によって一部の $\text{NO}_x$  の浄化作用が行われる。

## 【0069】

このように $\text{NO}_x$  の浄化が行われる際にはこれら種々の作用が同時に行われており、その結果90パーセント以上の高い浄化率が得られることになる。

## 【0070】

ところで、アルミナからなる触媒担体50上に白金Pt51のみを担持した排気浄化触媒12をリーン空燃比の排気ガスにさらしておくと $\text{NO}_x$  浄化率が次第に低下していく。これは白金Pt51の表面が酸素原子により覆われ、即ち白金Pt51の表面が酸素被毒を受け、それによって一方では白金Pt51の表面における $\text{NO}_x$  の直接分解や $\text{NO}_x$  の選択還元が生じにくくなったことに起因している。即ち、白金Pt51の表面が酸素原子で覆われると排気ガス中のNOが白金Pt51の表面に吸着できなくなるために $\text{NO}_x$  の直接分解は生じにくくなり、白金Pt51の表面が酸素原子で覆われるとNOが白金Pt51の表面に吸着できなくなるために $\text{NO}_x$  の選択還元が生じにくくなる。

## 【0071】

ところがこのとき空燃比を一時的にリッチにすると白金Pt51の表面を覆っ



ている酸素原子がH CやC Oの酸化のために消費され、即ち白金P t 5 1の表面の酸素被毒が解消され、従って空燃比がリーンに戻されると再びN O<sub>x</sub>の直接分解やN O<sub>x</sub>の選択還元が良好に行われるようになる。

#### 【0072】

ところで白金P t 5 1の表面が酸素原子によって覆われるとN O<sub>x</sub>は白金P t 5 1の表面上において酸化されやすくなり、従って触媒担体5 0上に吸着され、或いは保持されるN O<sub>x</sub>の量は増大する。それにもかかわらずN O<sub>x</sub>浄化率が低下するということは、N O<sub>x</sub>の浄化作用に対してはN O<sub>x</sub>の直接分解或いはN O<sub>x</sub>の選択還元が支配的であることになる。従ってアルミナからなる触媒担体5 0上に白金P t 5 1のみを担持した場合には白金P t 5 1の表面全体が酸素被毒を生じないようにすることが最重要課題であり、従って白金P t 5 1の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えることが必要となる。

#### 【0073】

次にこのことについて実験結果を参照しつつ説明する。

#### 【0074】

図5は還元剤供給弁1 3から還元剤をt 2時間の時間間隔をおいてt 1時間だけ噴射し、それによってN O<sub>x</sub>浄化触媒1 2に流入する排気ガスの空燃比がt 2時間だけリーンに維持された後t 1時間だけリッチにされる場合を示している。

#### 【0075】

図6の実線Bは、アルミナからなる触媒担体5 0上に白金P t 5 1のみを担持したN O<sub>x</sub>浄化触媒1 2において白金P t 5 1の表面全体が酸素被毒を受ける前にN O<sub>x</sub>浄化触媒1 2に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに図5に示すt 1時間だけ一時的に切換えるようにしたときのN O<sub>x</sub>浄化触媒1 2の温度T C (°C)とN O<sub>x</sub>浄化率(%)との関係を示している。なお、図6の実線Bはアルミナからなる触媒担体5 0のコーティング量が1 5 0 (g)であり、白金P t 5 1の担持量が3 (g)の場合を示している。

#### 【0076】

図6からN O<sub>x</sub>浄化触媒1 2の温度T Cがほぼ2 5 0°C以下の低温で9 0パー

セント以上のほぼ100パーセントに近いNO<sub>x</sub> 浄化率が得られることがわかる。なお、NO<sub>x</sub> 浄化触媒12の温度TCが200℃以下になるとNO<sub>x</sub> 浄化率は若干低下するがNO<sub>x</sub> 浄化触媒12の温度TCが150℃まで低下してもNO<sub>x</sub> 浄化率は80パーセント以上であり、依然として高いことがわかる。また、NO<sub>x</sub> 浄化触媒12の温度TCが250℃よりも高くなるとNO<sub>x</sub> 浄化率は徐々に低下する。即ち、NO<sub>x</sub> 浄化触媒12の温度TCが高くなるとNOが白金Pt51の表面上に吸着しづらくなり、その結果NO<sub>x</sub> の直接分解作用が生じづらくなるばかりでなくNO<sub>x</sub> の選択還元作用も生じづらくなるためにNO<sub>x</sub> 浄化率は徐々に低下する。

#### 【0077】

なお、白金Pt51の担持量が3 (g) を越えていくら増やしてもNO<sub>x</sub> 浄化率はほとんど増大しないが白金Pt51の担持量は3 (g) よりも少くするとNO<sub>x</sub> 浄化率が低下する。

#### 【0078】

また、図6の実線Bは図5において排気ガスの空燃比がリーンであるリーン期間t2を60秒とし、排気ガスの空燃比がリッチとされるリッチ時間t1を3秒とした場合を示している。この場合、リッチ時間t1として3秒あれば白金Pt51の表面の酸素被毒を完全に解消することができるので酸素被毒を解消するという点からみるとリッチ時間t1を3秒以上にしても意味がない。これに対し、リッチ時間t1を3秒より短くするとNO<sub>x</sub> 浄化率は次第に低下する。

#### 【0079】

また、貴金属触媒51としては白金に加えてロジウムを用いることもできる。この場合には、図6においてNO<sub>x</sub> 浄化率が90パーセント以上になる温度TC (℃) の領域が高温側に広がり、高温側におけるNO<sub>x</sub> 浄化率が高くなる。

#### 【0080】

このように貴金属触媒51の表面全体が酸素被毒を受ける前にNO<sub>x</sub> 浄化触媒12に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると90パーセント以上のNO<sub>x</sub> 浄化率を得ることができる。なお、このように排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると触媒担体50上に吸着してい

る $\text{NO}_2$  或いは触媒担体 50 上に保持されている硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ は $\text{HC}$ および $\text{CO}$ によって還元される。即ち、貴金属触媒 51 の表面の酸素被毒を解消すべく排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えると触媒担体 50 上に吸着され或いは保持されている $\text{NO}_x$  は除去され、従って空燃比がリッチからリーンに戻されると再び $\text{NO}_2$  の吸着作用或いは硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の保持作用が開始される。

#### 【0081】

前述したようにアルミナからなる触媒担体 50 上に白金 Pt 51 のみを担持した場合には、 $\text{NO}_x$  の浄化率に対して $\text{NO}_x$  の直接分解および $\text{NO}_x$  の選択還元が支配的となる。しかしながら触媒担体 50 への $\text{NO}_2$  の吸着作用および触媒担体 50 上における硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の保持作用も $\text{NO}_x$  の浄化に寄与している。ところで従来より排気ガス中に $\text{NO}_2$  が存在すればいかなる触媒であっても多かれ少なかれ $\text{NO}_2$  が触媒に吸着することが知られている。本願発明による実施例では前述したように排気ガス中の $\text{NO}$ は白金 Pt 51 において酸化されて $\text{NO}_2$  が生成され、斯くして $\text{NO}_2$  が $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 上に吸着されることになる。

#### 【0082】

これに対して硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ はいかなる触媒であっても保持されるわけではなく、硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ を触媒上に保持させるには触媒の表面が塩基性を呈することが必要となる。本願発明による実施例では前述したように触媒担体 50 がアルミナからなるために触媒担体 50 の表面上に塩基性を有する塩基点が存在し、斯くして硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ は触媒担体 50 の表面に存在する塩基点において保持されることになる。

#### 【0083】

ところでアルミナからなる触媒担体 50 の表面に存在する塩基点の塩基性はそれほど強くなく、従って硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ に対する保持力もさほど強くない。従って $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度 $\text{TC}$ が上昇すると $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 に保持されている $\text{NO}_x$  は $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 から脱離せしめられる。図 6 に示されるように $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度 $\text{TC}$ が上昇するにつれて $\text{NO}_x$  浄化率が次第に低下するのはこのような $\text{NO}_x$  の脱離作用が存在しているからでもある。

## 【0084】

一方、触媒担体 50 の表面上の塩基点の塩基性が高くなるほど硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  の形で保持される  $\text{NO}_x$  量が増大する。従って  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 上に保持される  $\text{NO}_x$  量を増大させるには塩基点の数を増大するか、或いは塩基点の塩基性を高くすればよいことになる。この場合、図 4 において符号 52 で示されるようにアルミナからなる触媒担体 50 の内部に、カリウム K、ナトリウム Na、リチウム Li、セシウム Cs、ルビジウム Rb のようなアルカリ金属、バリウム Ba、カルシウム Ca、ストロンチウム Sr のようなアルカリ土類、ランタン La、イットリウム Y のような希土類から選ばれた少くとも一つを添加すれば塩基点の数を増大させることができるか、或いは塩基点の塩基性を高めることができる。この場合、これらランタン La やバリウム Ba 等の添加物 52 は構造安定化のためにアルミナの結晶構造の一部を構成するように触媒担体 50 の内部に添加することもできるし、アルミナと添加物 52 とで塩を形成するように触媒担体 50 の内部に添加することもできる。なお、当然のことながらランタン La やバリウム Ba 等の添加物 52 の量を増大すれば排気ガスの空燃比がリーンのときに  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 に保持される  $\text{NO}_x$  量は増大する。

## 【0085】

一方、このように塩基点の塩基性を高めると硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に対する保持力が強くなる。従って硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  は  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度 TC が上昇しても離脱しずらくなり、従って塩基点の塩基性を高めると図 6 において高温側における  $\text{NO}_x$  浄化率が高くなる。

## 【0086】

ところで前述したように排気ガス中には  $\text{SO}_2$  も含まれており、この  $\text{SO}_2$  は白金 Pt 51 において酸化されて  $\text{SO}_3$  となる。次いでこの  $\text{SO}_3$  は白金 Pt 51 上において更に酸化されて硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  となる。触媒が塩基性を有すると硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  は触媒上に保持され、しかもこの硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  は硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に比べて触媒上に保持されやすい。従って硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  が触媒上に保持されれば硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  も必ず触媒上に保持される。本発明による実施例では硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  が触媒担体 50 上に保持され、従って本発明によ

る実施例では硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  も触媒担体 50 上に保持されることになる。

【0087】

一方、前述したように触媒担体上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成すると  $\text{SO}_x$  は  $\text{NO}_x$  吸収剤の層内で硫酸塩を形成する。ところがこの硫酸塩は分解しやすく、触媒の温度を  $600^\circ\text{C}$  以上に上昇させた状態で排気ガスの空燃比をリッチにしないと  $\text{SO}_x$  を触媒から放出させることができない。

【0088】

しかしながら本願発明の実施例において、 $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の触媒担体 50 の表面上に存在する塩基点の塩基性は  $\text{NO}_x$  吸収剤の塩基性に比べて極めて低く、従って  $\text{SO}_x$  は触媒担体 50 の表面上の塩基点において硫酸塩の形ではなく、硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の形で保持される。しかもこの場合、硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  に対する保持力はかなり小さい。

【0089】

このように硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  に対する保持力が小さいと硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  は低い温度で分解し、離脱するようになる。事実、本発明による実施例では  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度  $T_C$  をほぼ  $500^\circ\text{C}$  まで上昇させ、排気ガスの空燃比をリッチにすれば  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 に保持された  $\text{SO}_x$  を  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 から放出させることができる。

【0090】

なお、 $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の触媒担体 50 としてはアルミナばかりでなく、触媒担体表面に塩基点が存在する担体であれば従来より知られている種々の担体を用いることができる。

【0091】

以上の説明からわかるように、本発明では表面上に塩基点の存在する担体 50 を用いると共に担体 50 の表面上に、リーン空燃比のもとで  $\text{NO}_x$  を吸収しうる  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒 51 を分散して担持させた  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 と、担体 45 の表面上に、リーン空燃比のもとで  $\text{NO}_x$  を吸収しうる  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の層を形成すると共に貴金属触媒 46 を分散して担持させ

た $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 とが機関排気通路内に直列に配置され、排気ガス中の $\text{NO}_x$  が主に $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 によって浄化されているときには $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の担体 50 の表面上に担持された貴金属触媒 51 の表面全体が酸素被毒を受ける前に $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、排気ガス中の $\text{NO}_x$  が主に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 によって浄化されているときには $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の $\text{NO}_x$  吸蔵能力が飽和する前に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる。

#### 【0092】

なお、この場合、図 6 からわかるように $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度が設定温度  $T_s$  よりも低い第 1 の温度領域にあるときには排気ガス中の $\text{NO}_x$  が主に $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 によって浄化され、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の温度が第 1 の温度領域よりも高温側の、即ち設定温度  $T_s$  よりも高い第 2 の温度領域にあるときには排気ガス中の $\text{NO}_x$  が主に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 によって浄化される。図 6 に示す例ではこの設定温度  $T_s$  はほぼ  $250^\circ\text{C}$  である。

#### 【0093】

また、図 6 における触媒の温度  $T_C$  としては、 $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度および $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の温度を代表する代表温度が用いられ、この代表温度  $T_C$  としては温度センサ 20 により検出された $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の温度、或いは温度センサ 21 により検出された $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度、或いは温度センサ 22 により検出された排気ガス温が用いられる。この場合、代表温度  $T_C$  が予め定められた設定温度  $T_s$ 、例えば  $250^\circ\text{C}$  よりも低いときには $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の温度が第 1 の温度領域にあると判断され、代表温度  $T_C$  が予め定められた設定温度  $T_s$ 、例えば  $250^\circ\text{C}$  よりも高いときには $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の温度が第 2 の温度領域にあると判断される。

#### 【0094】

次に $\text{NO}_x$  および $\text{SO}_x$  の処理について具体的な実施例に基づいて説明する。

#### 【0095】

まず初めに、 $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 において主に $\text{NO}_x$  が浄化されているときに

NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の貴金属触媒、例えば白金 Pt 51 の酸素被毒量を算出し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比をリーンからリッチに切換え、それによって白金 Pt 51 の酸素被毒を解消するようにした第 1 実施例について説明する。

#### 【0096】

図 7 (A) に示されるように単位時間当りの白金 Pt 51 の酸素被毒量 W は排気ガス中の酸素濃度に比例する。また、図 7 (B) に示されるように単位時間当りの白金 Pt 51 の酸素被毒量 W は NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度が高くなるほど増大する。ここで排気ガス中の酸素濃度および NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度は機関の運転状態から定まり、即ちこれらは燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数であり、従って単位時間当りの白金 Pt 51 の酸素被毒量 W は燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数となる。第 1 実施例では燃料噴射量 Q と機関回転数 N に応じた単位時間当りの白金 Pt 51 の酸素被毒量 W が予め実験により求められており、この酸素被毒量 W が燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数として図 7 (C) に示すようにマップの形で予め ROM 32 内に記憶されている。

#### 【0097】

図 18 は NO<sub>x</sub> および SO<sub>x</sub> の放出制御のタイムチャートを示している。図 8 に示されるように酸素被毒量 W の積算値  $\Sigma W$  が許容値 W<sub>X</sub> を越える毎に還元剤供給弁 13 から還元剤が供給され、NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 に流入する排気ガスの空燃比 A/F がリーンからリッチに一時的に切換えられる。このとき白金 Pt 51 の酸素被毒は解消され、触媒担体 50 上に吸着又は保持されている NO<sub>x</sub> が触媒担体 50 から放出され、還元される。

#### 【0098】

一方、NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 上に保持されている SO<sub>x</sub> 量の積算値  $\Sigma SOX1$  も算出されており、この SO<sub>x</sub> 量の積算値  $\Sigma SOX1$  が許容値 SX1 を越えると NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 からの SO<sub>x</sub> 放出作用が行われる。即ち、まず初めに NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC が SO<sub>x</sub> 放出温度 TX1 に達するまで上昇せしめられる。この SO<sub>x</sub> 放出温度 TX1 は触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されていないときにはほぼ 500℃ であり、触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されているときには

添加剤 52 の添加量に応じたほぼ 500℃ から 550℃ の間の温度である。

#### 【0099】

NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC が SO<sub>x</sub> 放出温度 TX1 に達すると NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられ、NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 からの SO<sub>x</sub> の放出が開始される。SO<sub>x</sub> が放出されている間、NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC は SO<sub>x</sub> 放出温度 TX1 以上に保持され、排気ガスの空燃比はリッチに維持される。次いで SO<sub>x</sub> 放出作用が完了すると NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の昇温作用は停止され、排気ガスの空燃比がリーンに戻される。

#### 【0100】

上述したように NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 から SO<sub>x</sub> を放出すべきときには NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度が NO<sub>x</sub> 放出温度 TX1 に達するまで上昇せしめられる。次にこのように NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC を上昇させる方法について図 9 を参照しつつ説明する。

#### 【0101】

NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC を上昇させるのに有効な方法の一つは燃料噴射時期を圧縮上死点以降まで遅角させる方法である。即ち、通常主燃料 Q<sub>m</sub> は図 9 において、(I) に示されるように圧縮上死点付近で噴射される。この場合、図 9 の (II) に示されるように主燃料 Q<sub>m</sub> の噴射時期が遅角されると後燃え期間が長くなり、斯くして排気ガス温が上昇する。排気ガス温が高くなるとそれに伴って NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC が上昇する。

#### 【0102】

また、NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC を上昇させるために図 9 の (III) に示されるように主燃料 Q<sub>m</sub> に加え、吸気上死点付近において補助燃料 Q<sub>v</sub> を噴射することもできる。このように補助燃料 Q<sub>v</sub> を追加的に噴射すると補助燃料 Q<sub>v</sub> 分だけ燃焼せしめられる燃料が増えるために排気ガス温が上昇し、斯くして NO<sub>x</sub> 浄化触媒 12 の温度 TC が上昇する。

#### 【0103】

一方、このように吸気上死点付近において補助燃料 Q<sub>v</sub> を噴射すると圧縮行程中に圧縮熱によってこの補助燃料 Q<sub>v</sub> からアルデヒド、ケトン、パーオキサイド



、一酸化炭素等の中間生成物が生成され、これら中間生成物によって主燃料 $Q_m$ の反応が加速される。従ってこの場合には図9の(III)に示されるように主燃料 $Q_m$ の噴射時期を大巾に遅らせても失火を生ずることなく良好な燃焼が得られる。即ち、このように主燃料 $Q_m$ の噴射時期を大巾に遅らせることができるので排気ガス温はかなり高くなり、斯くして $NO_X$ 浄化触媒12の温度TCをすみやかに上昇させることができる。

#### 【0104】

また、 $NO_X$ 浄化触媒12の温度TCを上昇させるために図9の(IV)に示されるように主燃料 $Q_m$ に加え、膨張行程中又は排気行程中に補助燃料 $Q_p$ を噴射することもできる。即ち、この場合、大部分の補助燃料 $Q_p$ は燃焼することなく未燃HCの形で排気通路内に排出される。この未燃HCは $NO_X$ 浄化触媒12上において過剰酸素により酸化され、このとき発生する酸化反応熱によって $NO_X$ 浄化触媒12の温度TCが上昇せしめられる。

#### 【0105】

また、この第1実施例では、 $NO_X$ 吸蔵触媒11において主に $NO_X$ の浄化が行われているときに $NO_X$ 吸蔵触媒11の $NO_X$ 吸収剤47に吸収された吸収 $NO_X$ 量を算出し、算出された吸収 $NO_X$ 量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比をリーンからリッチに切換え、それによって $NO_X$ 吸収剤47から $NO_X$ が放出せしめられる。

#### 【0106】

単位時間当りに機関から排出される $NO_X$ 量は燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ の関数であり、従って単位時間当りに $NO_X$ 吸収剤47に吸収される $NO_X$ 吸収量 $NO_XA$ は燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ の関数となる。この実施例では燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ に応じた単位時間当りの $NO_X$ 吸収量 $NO_XA$ が予め実験により求められており、この $NO_X$ 吸収量 $NO_XA$ が燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ の関数として図10(A)に示すようにマップの形で予めROM32内に記憶されている。

#### 【0107】

一方、図10(B)は $NO_X$ 吸収剤47への $NO_X$ 吸収率 $KN$ と $NO_X$ 吸蔵触

媒 11 の温度  $T_C$  との関係を示している。この  $\text{NO}_X$  吸収率  $KN$  は  $\text{NO}_X$  吸蔵触媒 11 の温度  $T_C$  に対して図 6 の実線 A で示される  $\text{NO}_X$  吸収率と同様な傾向を有しており、 $\text{NO}_X$  吸収剤 45 への実際の  $\text{NO}_X$  吸収量は  $\text{NOXA}$  と  $KN$  との積で表わされる。

#### 【0108】

図 11 は  $\text{NO}_X$  および  $\text{SO}_X$  の放出制御のタイムチャートを示している。図 11 に示されるように  $\text{NO}_X$  吸収量  $\text{NOXA} \cdot KN$  の積算値  $\Sigma \text{NOX}$  が許容値  $NX$  を越える毎に還元剤供給弁 13 から還元剤が供給され、 $\text{NO}_X$  吸蔵触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比  $A/F$  がリーンからリッチに一時的に切換えられる。このとき  $\text{NO}_X$  が  $\text{NO}_X$  吸収剤 47 から放出され、還元される。

#### 【0109】

一方、 $\text{NO}_X$  吸収剤 47 に吸収されている  $\text{SO}_X$  量の積算値  $\Sigma \text{SOX2}$  も算出されており、この  $\text{SO}_X$  量の積算値  $\Sigma \text{SOX2}$  が許容値  $SX2$  を越えると  $\text{NO}_X$  吸収剤 47 からの  $\text{SO}_X$  放出作用が行われる。即ち、まず初めに図 9 の (II) ~ (IV) に示す方法によって  $\text{NO}_X$  吸蔵触媒 11 の温度  $T_C$  が  $\text{SO}_X$  放出温度  $TX2$  に達するまで上昇せしめられる。この  $\text{SO}_X$  放出温度  $TX2$  は  $600^\circ\text{C}$  以上である。

#### 【0110】

$\text{NO}_X$  吸蔵触媒 11 の温度  $T_C$  が  $\text{SO}_X$  放出温度  $TX2$  に達すると  $\text{NO}_X$  吸蔵触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられ、 $\text{NO}_X$  吸収剤 47 からの  $\text{SO}_X$  の放出が開始される。 $\text{SO}_X$  が放出されている間、 $\text{NO}_X$  吸蔵触媒 11 の温度  $T_C$  は  $\text{SO}_X$  放出温度  $TX2$  以上に保持され、排気ガスの空燃比はリッチに維持される。次いで  $\text{SO}_X$  放出作用が完了すると  $\text{NO}_X$  吸蔵触媒 11 の昇温作用は停止され、排気ガスの空燃比がリーンに戻される。

#### 【0111】

なお、図 11 に示す  $t_0$  と図 8 に示す  $t_0$  とは同一時間を表わしており、従って  $\text{NO}_X$  吸収剤 47 から  $\text{NO}_X$  を放出させるときのリッチの間隔および  $\text{NO}_X$  吸収剤 45 から  $\text{SO}_X$  を放出させるときのリッチ時間は  $\text{NO}_X$  浄化触媒 12 における酸素被毒解消のためのリッチの間隔および  $\text{SO}_X$  放出のためのリッチ時間に比

べて夫々かなり長くなる。

#### 【0112】

図12は還元剤供給弁13からの還元剤の供給制御ルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

#### 【0113】

図12を参照するとまず初めにステップ100において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11および $\text{NO}_x$  浄化触媒12の温度を代表する代表温度 $T_C$ が設定温度 $T_s$ 、例えば250℃よりも低いか否かが判別される。 $T_C < T_s$ のときにはステップ101に進んで図7(C)に示されるマップから単位時間当りの酸素被毒量 $W$ が算出される。次いでステップ102では酸素被毒量 $W$ を $\Sigma W$ に加算することによって酸素被毒量の積算値 $\Sigma W$ が算出される。次いでステップ103では酸素被毒量の積算値 $\Sigma W$ が許容値 $W_X$ を越えたか否か、即ち白金51の表面全体が酸素被毒を受ける少し前であるか否かが判別される。 $\Sigma W \leq W_X$ のときにはステップ105にジャンプする。これに対して $\Sigma W > W_X$ のときにはステップ104に進んで被毒解消処理が行われ、次いでステップ105に進む。

#### 【0114】

ステップ105では燃料噴射量 $Q$ に定数 $k_1$ を乗算した値 $k_1 \cdot Q$ が $\Sigma \text{SO}_x 1$ に加算される。燃料中には一定量のイオウが含まれており、従って単位時間当りに $\text{NO}_x$  浄化触媒12に保持される $\text{SO}_x$ 量は $k_1 \cdot Q$ で表わすことができる。従って $k_1 \cdot Q$ に $\Sigma \text{SO}_x 1$ を加算することによって得られる $\Sigma \text{SO}_x 1$ は $\text{NO}_x$  浄化触媒12上に保持された $\text{SO}_x$ 量の積算値を表わしている。次いでステップ106では $\text{SO}_x$ 量の積算値 $\Sigma \text{SO}_x 1$ が許容値 $SX1$ を越えたか否かが判別される。 $\Sigma \text{SO}_x 1 \leq SX1$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma \text{SO}_x 1 > SX1$ になるとステップ107に進んで $\text{SO}_x$ 放出処理Iが行われる。

#### 【0115】

一方、ステップ100において $T_C \geq T_s$ であると判別されたときにはステップ108に進んで図10(A)に示されるマップから単位時間当りの $\text{NO}_x$ 吸収量 $\text{NOXA}$ と、図10(B)に示される $\text{NO}_x$ 吸収率 $KN$ が算出される。次いでステップ109では実際の $\text{NO}_x$ 吸収量 $KN \cdot \text{NOXA}$ を $\Sigma \text{NO}_x$ に加算するこ

とによって $\text{NO}_x$  吸収量の積算値 $\Sigma \text{NO}_x$ が算出される。次いでステップ109では $\text{NO}_x$  吸収量の積算値 $\Sigma \text{NO}_x$ が許容値 $\text{NX}$ を越えたか否かが判別される。 $\Sigma \text{NO}_x \leq \text{NX}$ のときにはステップ112にジャンプする。これに対して $\Sigma \text{NO}_x > \text{NX}$ のときにはステップ111に進んで $\text{NO}_x$  放出処理が行われ、次いでステップ112に進む。

#### 【0116】

ステップ112では燃料噴射量 $Q$ に定数 $k_2$ を乗算した値 $k_2 \cdot Q$ が $\Sigma \text{SO}_x$  2に加算される。前述したように燃料中には一定量のイオウが含まれており、従って単位時間当りに $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11の $\text{NO}_x$  吸収剤45に吸収される $\text{SO}_x$  量は $k_2 \cdot Q$ で表わすことができる。従って $k_2 \cdot Q$ に $\Sigma \text{SO}_x$  2を加算することによって得られる $\Sigma \text{SO}_x$  2は $\text{NO}_x$  吸収剤47内に吸収された $\text{SO}_x$  量の積算値を表わしている。次いでステップ113では $\text{SO}_x$  量の積算値 $\Sigma \text{SO}_x$  2が許容値 $\text{SX}_2$ を越えたか否かが判別される。 $\Sigma \text{SO}_x$  2 $\leq \text{SX}_2$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma \text{SO}_x$  2 $> \text{SX}_2$ になるとステップ114に進んで $\text{SO}_x$  放出処理IIが行われる。

#### 【0117】

図13は図12のステップ104で実行される被毒解消処理ルーチンを示している。

#### 【0118】

図13を参照すると、まず初めにステップ120において排気ガスの空燃比を例えば1.3程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ121では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常10秒以下である。次いでステップ122では還元剤供給弁13からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ123ではステップ121において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときには再びステップ123に戻る。このとき還元剤の供給が続行され、排気ガスの空燃比が1.3程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち白金51の酸素被毒が解消されたときにはステップ124に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ125

に進んで $\Sigma W$ がクリアされる。次いで図12のステップ105に進む。

#### 【0119】

図14は図12のステップ107で実行される $SO_X$  放出処理 I の処理ルーチンを示している。

#### 【0120】

図14を参照すると、まず初めにステップ130において $NO_X$  浄化触媒12の昇温制御が行われる。即ち、燃料噴射弁3からの燃料噴射パターンが図9の(II)から(IV)に示すいずれかの噴射パターンに変更される。燃料噴射パターンが図9の(II)から(IV)に示すいずれかの噴射パターンに変更されると排気ガス温が上昇し、斯くして $NO_X$  浄化触媒12の温度が上昇する。次いでステップ131に進み、 $NO_X$  浄化触媒12の温度を代表する代表温度 $TC$ が $SO_X$  放出温度 $TX1$ 以上になったか否かが判別される。 $TC < TX1$ のときには再びステップ131に戻る。これに対して $TC \geq TX1$ になるとステップ132に進んで排気ガスの空燃比を例えば14程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ133では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は数分程度である。次いでステップ134では還元剤供給弁13からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ135ではステップ133において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ135に戻る。このとき還元剤の供給が続行され、排気ガスの空燃比が14程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち $NO_X$  浄化触媒12に保持されている $SO_X$ の放出が完了したときにはステップ136に進んで還元剤の供給が停止される。次いでステップ137では $NO_X$  浄化触媒12の昇温作用が停止され、次いでステップ138に進んで $\Sigma SOX1$ および $\Sigma W$ がクリアされる。

#### 【0121】

図15は図12のステップ111で実行される $NO_X$  放出処理ルーチンを示している。

#### 【0122】

図15を参照すると、まず初めにステップ140において排気ガスの空燃比を

例えば 13 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 141 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常 10 秒以下である。次いでステップ 142 では還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 143 ではステップ 141 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ 143 に戻る。このとき還元剤の供給が続行され、排気ガスの空燃比が 13 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 からの  $\text{NO}_x$  放出作用が完了したときにはステップ 144 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 145 に進んで  $\Sigma \text{NO}_x$  がクリアされる。次いで図 12 のステップ 112 に進む。

#### 【0123】

図 16 は図 12 のステップ 114 において実行される  $\text{SO}_x$  放出処理 II の処理ルーチンを示している。

#### 【0124】

図 16 を参照すると、まず初めにステップ 150 において  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の昇温制御が行われる。即ち、燃料噴射弁 3 からの燃料噴射パターンが図 9 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更される。燃料噴射パターンが図 9 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更されると排気ガス温が上昇し、斯くして  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の温度が上昇する。次いでステップ 151 に進み、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の温度を代表する代表温度  $T_C$  が  $\text{SO}_x$  放出温度  $T_{X2}$  以上になったか否かが判別される。 $T_C < T_{X2}$  のときにはステップ 151 に戻る。これに対して  $T_C \geq T_{X2}$  になるとステップ 152 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 14 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 153 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は 10 分前後である。次いでステップ 154 では還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 155 ではステップ 153 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ 155 に戻る。このとき還元剤の

供給が続行され、排気ガスの空燃比が 1.4 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 に吸収されている  $\text{SO}_x$  の放出が完了したときにはステップ 156 に進んで還元剤の供給が停止される。次いでステップ 157 では  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の昇温作用が停止され、次いでステップ 158 に進んで  $\Sigma \text{SO}_x$  2 および  $\Sigma \text{NO}_x$  がクリアされる。

#### 【0125】

図 17 および図 18 に第 2 実施例を示す。この第 2 実施例では排気管 24 内に配置されたセンサ 25 として、排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検出することのできる  $\text{NO}_x$  濃度センサが用いられる。この  $\text{NO}_x$  濃度センサ 25 は図 17 (B) に示されるように  $\text{NO}_x$  濃度に比例した出力電圧  $V$  を発生する。

#### 【0126】

$\text{NO}_x$  浄化触媒 12 では白金 Pt 51 の酸素被毒が進むと  $\text{NO}_x$  の浄化率が次第に低下し、その結果排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度が次第に増大する。従って貴金属触媒、例えば白金 Pt 51 の酸素被毒量は排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度から推定することができる。この第 2 実施例では排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度から推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたとき、即ち図 17 (A) に示されるように  $\text{NO}_x$  濃度センサ 25 の出力電圧  $V$  が設定値  $V_{X1}$  を超えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

#### 【0127】

また、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 では  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の  $\text{NO}_x$  吸収量が飽和に近づくとも  $\text{NO}_x$  の浄化率が次第に低下し、その結果排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度が次第に増大する。従って  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の吸収  $\text{NO}_x$  量は排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度から推定することができる。この第 2 実施例では排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度から推定された吸収  $\text{NO}_x$  量が予め定められた許容値を越えたとき、即ち  $\text{NO}_x$  濃度センサ 25 の出力電圧  $V$  が設定値  $V_{X2}$  を超えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

#### 【0128】

図 18 はこの第 2 実施例における還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給制御ルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される

## 【0129】

図18を参照するとまず初めにステップ200において、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11および $\text{NO}_x$  浄化触媒12の温度を代表する代表温度 $T_C$ が設定温度 $T_s$ 、例えば $250^\circ\text{C}$ よりも低いか否かが判別される。 $T_C < T_s$ のときにはステップ201に進んで $\text{NO}_x$  濃度センサ25の出力電圧 $V$ が設定値 $V_{X1}$ を越えたか否かが判別される。 $V \leq V_{X1}$ のときにはステップ203にジャンプする。これに対して $V > V_{X1}$ になるとステップ202に進んで図13に示す被毒解消処理ルーチンが実行される。次いでステップ203に進む。

## 【0130】

ステップ203では燃料噴射量 $Q$ に定数 $k_1$ を乗算した値 $k_1 \cdot Q$ が $\Sigma \text{SO}_x 1$ に加算される。前述したように燃料中には一定量のイオウが含まれており、従って単位時間当りに $\text{NO}_x$  浄化触媒12に保持される $\text{SO}_x$ 量は $k_1 \cdot Q$ で表わすことができる。従って $k_1 \cdot Q$ に $\Sigma \text{SO}_x 1$ を加算することによって得られる $\Sigma \text{SO}_x 1$ は $\text{NO}_x$  浄化触媒12上に保持された $\text{SO}_x$ 量の積算値を表わしている。次いでステップ204では $\text{SO}_x$ 量の積算値 $\Sigma \text{SO}_x 1$ が許容値 $S_{X1}$ を越えたか否かが判別される。 $\Sigma \text{SO}_x 1 \leq S_{X1}$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma \text{SO}_x 1 > S_{X1}$ になるとステップ205に進んで図14に示す $\text{SO}_x$ 放出処理Iが行われる。

## 【0131】

一方、ステップ200において $T_C \geq T_s$ であると判別されたときにはステップ206に進んで $\text{NO}_x$  濃度センサ25の出力電圧 $V$ が設定値 $V_{X2}$ を越えたか否かが判別される。 $V \leq V_{X2}$ のときにはステップ208にジャンプする。これに対して $V > V_{X2}$ になるとステップ207に進んで図15に示す $\text{NO}_x$ 放出処理が実行される。次いでステップ208に進む。

## 【0132】

ステップ208では燃料噴射量 $Q$ に定数 $k_2$ を乗算した値 $k_2 \cdot Q$ が $\Sigma \text{SO}_x 2$ に加算される。前述したように燃料中には一定量のイオウが含まれており、従って単位時間当りに $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11の $\text{NO}_x$  吸収剤47に吸収される $\text{SO}_x$



量は  $k_2 \cdot Q$  で表わすことができる。従って  $k_2 \cdot Q$  に  $\Sigma SOX_2$  を加算することによって得られる  $\Sigma SOX_2$  は  $NO_X$  吸収剤 47 内に吸収された  $SO_X$  量の積算値を表わしている。次いでステップ 209 では  $SO_X$  量の積算値  $\Sigma SOX_2$  が許容値  $SX_2$  を越えたか否かが判別される。 $\Sigma SOX_2 \leq SX_2$  のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma SOX_2 > SX_2$  になるとステップ 210 に進んで図 16 に示す  $SO_X$  放出処理 II が行われる。

#### 【0133】

図 19 から図 21 に第 3 実施例を示す。この第 3 実施例では  $NO_X$  浄化触媒 12 における貴金属触媒、例えば白金 Pt 51 の酸素被毒を解消するために排気ガスの空燃比がリッチにされたときに白金 Pt 51 の酸素被毒が解消されたか否かを判断し、白金 Pt 51 の酸素被毒が解消されたと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

#### 【0134】

具体的に言うところの第 3 実施例では排気管 24 内に配置されたセンサ 25 として排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサが用いられる。図 19 に示されるように  $NO_X$  浄化触媒 12 に流入する排気ガスの空燃比  $(A/F)_{in}$  がリーンからリッチに切換えられると、即ち還元剤供給弁 13 から還元剤が供給されると還元剤、即ち炭化水素は白金 Pt 51 上の酸素によって酸化され、白金 Pt 51 上に酸素が存在する間、 $NO_X$  浄化触媒 12 から流出する排気ガスの空燃比  $(A/F)_{out}$  はほぼ理論空燃比に維持される。次いで白金 Pt 51 上の酸素がなくなると炭化水素は  $NO_X$  浄化触媒 12 を通り抜けるので  $NO_X$  浄化触媒 12 から流出する排気ガスの空燃比  $(A/F)_{out}$  はリッチになる。従って  $NO_X$  浄化触媒 12 に流入する排気ガスの空燃比  $(A/F)_{in}$  がリーンからリッチに切換えられた後、 $NO_X$  浄化触媒 12 から流出する排気ガスの空燃比  $(A/F)_{out}$  がリッチになったときに白金 Pt 51 の酸素被毒が解消されたと判断することができる。

#### 【0135】

また、この第 3 実施例では  $NO_X$  吸蔵触媒 11 の  $NO_X$  吸収剤 47 から  $NO_X$  を放出するために排気ガスの空燃比がリッチにされたときに  $NO_X$  吸収剤 47 か

らの $\text{NO}_x$ の放出作用が完了したか否かを判断し、 $\text{NO}_x$ 吸収剤47からの $\text{NO}_x$ の放出作用が完了したと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

#### 【0136】

具体的に言うところの場合でも図19に示されるように $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられると、即ち還元剤供給弁13から還元剤が供給されると還元剤、即ち炭化水素は $\text{NO}_x$ 吸収剤47から放出される $\text{NO}_x$ を還元するために使用され、 $\text{NO}_x$ 吸収剤47から $\text{NO}_x$ が放出され続けている間、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はほぼ理論空燃比或いはややリーンに維持される。次いで $\text{NO}_x$ 吸収剤47から $\text{NO}_x$ が放出しなくなると炭化水素は $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11を通り抜けるので $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はリッチになる。従って $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられた後、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ がリッチになったときに $\text{NO}_x$ 吸収剤47からの $\text{NO}_x$ 放出作用が完了したと判断することができる。

#### 【0137】

この第3実施例における還元剤の供給制御は図12に示すルーチンを用いて行われる。ただし、図12のステップ104における被毒解消処理は図20に示すルーチンが使用され、図12のステップ111における $\text{NO}_x$ 放出処理は図21に示すルーチンが使用される。

#### 【0138】

図20に示される被毒解消処理ルーチンを参照すると、まず初めにステップ300において排気ガスの空燃比を例えば1.3程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ301に進んで還元剤供給弁13からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ302では空燃比センサ25により検出された排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ がリッチになったか否かが判別される。空燃比 $(A/F)_{out}$ がリッチでないときにはステップ302に戻る。これに対して空燃比 $(A/F)_{out}$ がリッチになると、即ち白金51

の酸素被毒が解消されるとステップ 303 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 304 に進んで  $\Sigma W$  がクリアされる。次いで図 12 のステップ 104 に進む。

#### 【0139】

一方、図 21 に示される  $\text{NO}_x$  放出処理ルーチンを参照すると、まず初めにステップ 310 において排気ガスの空燃比を例えば 13 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 311 に進んで還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 312 では空燃比センサ 25 により検出された排気ガスの空燃比  $(A/F)_{out}$  がリッチになったか否かが判別される。空燃比  $(A/F)_{out}$  がリッチでないときにはステップ 312 に戻る。これに対して空燃比  $(A/F)_{out}$  がリッチになると、即ち  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 からの  $\text{NO}_x$  の放出作用が完了するとステップ 313 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 314 に進んで  $\Sigma \text{NO}_x$  がクリアされる。次いで図 12 のステップ 112 に進む。

#### 【0140】

図 22 および図 23 は本発明を別の角度から捉えた第 4 実施例を示している。

#### 【0141】

図 22 に示されるようにこの実施例でも図 1 に示される実施例と同様に機関排気通路の上流側に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 が配置されており、機関排気通路の下流側に  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 が配置されている。ただし、この第 4 実施例では  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の上流側に酸化触媒のような酸性質の触媒 26 が配置されている。また、図 22 には、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 又は  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 から  $\text{SO}_x$  を放出させるべく昇温制御を行ったときの排気ガス温の変化と、各触媒 26, 11, 12 の塩基性の強さ、即ち塩基性度が示されている。

#### 【0142】

前述したように  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 の塩基性はかなり強く、 $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の塩基性は弱い。言い換えると、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の塩基性度は  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 の塩基性度に比べてかなり高い。この場合、前述したように触媒の塩基性度が高くなるとそれに伴って  $\text{SO}_x$  の保持力が強くなり

、 $\text{SO}_x$  の保持力が強くなると触媒の温度を上昇させても  $\text{SO}_x$  が容易に放出しなくなる。即ち、図 23 に示されるように  $\text{SO}_x$  の放出温度は触媒の塩基性度が高くなるにつれて高くなる。

#### 【0143】

一方、 $\text{SO}_x$  を放出すべく昇温制御を行ったときの排気ガス温は上流側に位置する触媒の方が下流側に位置する触媒よりも高くなる。従って  $\text{SO}_x$  を放出させるという観点からみると  $\text{NO}_x$  放出温度の高い触媒、即ち塩基性度の高い触媒を上流側に配置することが好ましい。即ち、 $\text{SO}_x$  を放出させるという観点からみると、昇温制御時に触媒床温の高くなる触媒ほど塩基性度を高くすることが好ましいと言える。図 1 および図 22 に示される実施例ではこのような観点からみると  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 と  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の配列順序が触媒の塩基性の強さに応じて決定されており、塩基性の強い方の触媒、即ち  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 が塩基性の弱い方の触媒、即ち  $\text{NO}_x$  浄化触媒 12 よりも上流側に配置されている。

#### 【0144】

なお、排気ガスの昇温作用は排気ガス中の未燃 HC の酸化反応熱によるものが最も強力である。従って図 22 に示す実施例ではそのために  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 の上流側に酸性質の触媒 26 が配置されている。

#### 【0145】

次に図 1 および図 22 に示される  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 がパティキュレートフィルタからなる場合について説明する。

#### 【0146】

図 24 (A) および (B) にこのパティキュレートフィルタ 11 の構造を示す。なお、図 24 (A) はパティキュレートフィルタ 11 の正面図を示しており、図 24 (B) はパティキュレートフィルタ 11 の側面断面図を示している。図 24 (A) および (B) に示されるようにパティキュレートフィルタ 11 はハニカム構造をなしており、互いに平行をなして延びる複数個の排気流通路 60、61 を具備する。これら排気流通路は下流端が栓 62 により閉塞された排気ガス流入通路 60 と、上流端が栓 63 により閉塞された排気ガス流出通路 61 とにより構成される。なお、図 24 (A) においてハッチングを付した部分は栓 63 を示し

ている。従って排気ガス流入通路 60 および排気ガス流出通路 61 は薄肉の隔壁 64 を介して交互に配置される。云い換えると排気ガス流入通路 60 および排気ガス流出通路 61 は各排気ガス流入通路 60 が 4 つの排気ガス流出通路 61 によって包囲され、各排気ガス流出通路 61 が 4 つの排気ガス流入通路 60 によって包囲されるように配置される。

#### 【0147】

パティキュレートフィルタ 11 は例えばコージライトのような多孔質材料から形成されており、従って排気ガス流入通路 60 内に流入した排気ガスは図 24 (B) において矢印で示されるように周囲の隔壁 64 内を通して隣接する排気ガス流出通路 61 内に流出する。

#### 【0148】

このように  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒をパティキュレートフィルタから構成した場合には、各排気ガス流入通路 60 および各排気ガス流出通路 61 の周壁面、即ち各隔壁 64 の両側表面上および隔壁 64 内の細孔内壁面上にはアルミナからなる触媒担体の層が形成されており、図 2 に示される如くこの触媒担体 45 上には貴金属触媒 46 と  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 とが担持されている。なお、この場合も貴金属触媒として白金 Pt が用いられている。このように  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒をパティキュレートフィルタから構成した場合でも排気ガスの空燃比がリーンのときに  $\text{NO}_x$  吸収剤 47 に  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  が吸収され、従ってこの場合には第 1 実施例に示す  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 11 に対する  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  放出制御と同様の  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  放出制御が行われる。

#### 【0149】

また、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒をパティキュレートフィルタから構成した場合には、排気ガス中に含まれるパティキュレートがパティキュレートフィルタ 11 内に捕獲され、捕獲されたパティキュレートは排気ガス熱によって順次燃焼せしめられる。もし多量のパティキュレートがパティキュレートフィルタ 11 上に推積した場合には噴射パターンが図 9 の噴射パターン (II) から (IV) のいずれかに切換えられ、或いは還元剤供給弁 13 から還元剤が供給され、それによって排気ガス温が上昇せしめられて推積したパティキュレートが着火燃焼せしめられる。

## 【0150】

図25から図28に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11と $\text{NO}_x$  浄化触媒12の種々の配列例を示す。

## 【0151】

図25に示す例では $\text{NO}_x$  浄化触媒12が $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11の上流側に配置される。この場合には排気ガス温が低いときであっても $\text{NO}_x$  浄化触媒12によって $\text{NO}_x$  を浄化することが可能となる。また、排気ガスがリーンのときには $\text{NO}_x$  浄化触媒12において排気ガス中に含まれる $\text{NO}$ の一部は $\text{NO}_2$ に変換され、この $\text{NO}_2$ は容易に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11に吸蔵される。一方、排気ガスの空燃比をリッチにするために還元剤供給弁13から還元剤が供給されたとき、この還元剤は $\text{NO}_x$  浄化触媒12において低分子量の炭化水素に改質される。従って $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11の $\text{NO}_x$  吸収剤47から放出された $\text{NO}_x$ を良好に還元することができる。

## 【0152】

一方、図25に示す例において $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11をパティキュレートフィルタから構成することもできる。この場合には $\text{NO}_x$  浄化触媒12において生成された $\text{NO}_2$ によってパティキュレートフィルタ11上に堆積したパティキュレートの酸化が促進される ( $\text{NO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ )。

## 【0153】

図26に示す例では $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11の上流および下流に夫々 $\text{NO}_x$  浄化触媒12が配置されている。この場合、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11をパティキュレートフィルタから構成することができる。

## 【0154】

図27に示す例では $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11の下流に $\text{NO}_x$  浄化触媒12が配置され、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11の上流にモノリス触媒70が配置される。このモノリス触媒70の上流側半分が $\text{NO}_x$  浄化触媒12からなり、下流側半分が $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11からなる。この例においても $\text{NO}_x$  吸蔵触媒11をパティキュレートフィルタから構成することができる。

## 【0155】

図28に示す例では機関排気通路内にモノリス触媒71が配置される。このモノリス触媒71の中央部は $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11からなり、上流部および下流部は $\text{NO}_x$ 浄化触媒12からなる。この例においても $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11をパティキュレートフィルタから構成することができる。

#### 【0156】

次に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒11および $\text{NO}_x$ 浄化触媒12を昇温し、排気ガスの空燃比をリッチにするのに適した低温燃焼方法について説明する。

#### 【0157】

図1等に表示される圧縮着火式内燃機関ではEGR率( $\text{EGRガス量} / (\text{EGRガス量} + \text{吸入空気量})$ )を増大していくとスモークの発生量が次第に増大してピークに達し、更にEGR率を高めていくと今度はスモークの発生量が急激に低下する。このことについてEGRガスの冷却度合を変えたときのEGR率とスモークとの関係を示す図29を参照しつつ説明する。なお、図29において曲線AはEGRガスを強力に冷却してEGRガス温をほぼ90℃に維持した場合を示しており、曲線Bは小型の冷却装置でEGRガスを冷却した場合を示しており、曲線CはEGRガスを強制的に冷却していない場合を示している。

#### 【0158】

図29の曲線Aで示されるようにEGRガスを強力に冷却した場合にはEGR率が50パーセントよりも少し低いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ55パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。一方、図29の曲線Bで示されるようにEGRガスを少し冷却した場合にはEGR率が50パーセントよりも少し高いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ65パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。また、図29の曲線Cで示されるようにEGRガスを強制的に冷却していない場合にはEGR率が55パーセントの付近でスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ70パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。

#### 【0159】

このようにEGRガス率を55パーセント以上にするとスモークが発生しなく

なるのは、EGRガスの吸熱作用によって燃焼時における燃料および周囲のガス温がさほど高くならず、即ち低温燃焼が行われ、その結果炭化水素が煤まで成長しないからである。

#### 【0160】

この低温燃焼は、空燃比にかかわらずにスモークの発生を抑制しつつ $\text{NO}_x$ の発生量を低減することができるという特徴を有する。即ち、空燃比がリッチにされると燃料が過剰となるが燃焼温度が低い温度に抑制されているために過剰な燃料は煤まで成長せず、斯くしてスモークが発生することがない。また、このとき $\text{NO}_x$ も極めて少量しか発生しない。一方、平均空燃比がリーンのとき、或いは空燃比が理論空燃比のときでも燃焼温度が高くなれば少量の煤が生成されるが低温燃焼下では燃焼温度が低い温度に抑制されているためにスモークは全く発生せず、 $\text{NO}_x$ も極めて少量しか発生しない。

#### 【0161】

一方、この低温燃焼を行うと燃料およびその周囲のガス温は低くなるが排気ガス温は上昇する。このことについて図30(A), (B)を参照しつつ説明する。

#### 【0162】

図30(A)の実線は低温燃焼が行われたときの燃焼室2内の平均ガス温 $T_g$ とクランク角との関係を示しており、図30(A)の破線は通常の燃焼が行われたときの燃焼室2内の平均ガス温 $T_g$ とクランク角との関係を示している。また、図30(B)の実線は低温燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温 $T_f$ とクランク角との関係を示しており、図30(B)の破線は通常の燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温 $T_f$ とクランク角との関係を示している。

#### 【0163】

低温燃焼が行われているときには通常の燃焼が行われているときに比べてEGRガス量が多く、従って図30(A)に示されるように圧縮上死点前は、即ち圧縮工程中は実線で示す低温燃焼時における平均ガス温 $T_g$ のほうが破線で示す通常の燃焼時における平均ガス温 $T_g$ よりも高くなっている。なお、このとき図3



0 (B) に示されるように燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  は平均ガス温  $T_g$  とほぼ同じ温度になっている。

#### 【0164】

次いで圧縮上死点付近において燃焼が開始されるがこの場合、低温燃焼が行われているときには図30 (B) の実線で示されるようにEGRガスの吸熱作用により燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  はさほど高くない。これに対して通常の燃焼が行われている場合には燃料周りに多量の酸素が存在するために図30 (B) の破線で示されるように燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  は極めて高くなる。このように通常の燃焼が行われた場合には燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  は低温燃焼が行われている場合に比べてかなり高くなるが大部分を占めるそれ以外のガスの温度は低温燃焼が行われている場合に比べて通常の燃焼が行われている場合の方が低くなっており、従って図30 (A) に示されるように圧縮上死点付近における燃焼室2内の平均ガス温  $T_g$  は低温燃焼が行われている場合の方が通常の燃焼が行われている場合に比べて高くなる。その結果、図30 (A) に示されるように燃焼が完了した後の燃焼室2内の既燃ガス温は低温燃焼が行われた場合の方が通常の燃焼が行われた場合に比べて高くなり、斯くして低温燃焼を行うと排気ガス温が高くなる。

#### 【0165】

ところで機関の要求トルク  $T_Q$  が高くなると、即ち燃料噴射量が多くなると燃焼時における燃料および周囲のガス温が高くなるために低温燃焼を行うのが困難となる。即ち、低温燃焼を行いうるのは燃焼による発熱量が比較的少ない機関中低負荷運転時に限られる。図31において領域Iは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室2の不活性ガス量が多い第1の燃焼、即ち低温燃焼を行わせることのできる運転領域を示しており、領域IIは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室2内の不活性ガス量が少ない第2の燃焼、即ち通常の燃焼しか行わせることのできない運転領域を示している。

#### 【0166】

図32は運転領域Iにおいて低温燃焼を行う場合の目標空燃比  $A/F$  を示しており、図33は運転領域Iにおいて低温燃焼を行う場合の要求トルク  $T_Q$  に応じ

たスロットル弁 9 の開度、EGR 制御弁 15 の開度、EGR 率、空燃比、噴射開始時期  $\theta S$ 、噴射完了時期  $\theta E$ 、噴射量を示している。なお、図 33 には運転領域 II において行われる通常の燃焼時におけるスロットル弁 9 の開度等も合わせて示している。

#### 【0167】

図 32 および図 33 から運転領域 I において低温燃焼が行われているときには EGR 率が 55 パーセント以上とされ、空燃比  $A/F$  が 15.5 から 18 程度のリーン空燃比とされることがわかる。なお、前述したように運転領域 I において低温燃焼が行われているときには空燃比をリッチにしてもスモークはほとんど発生しない。

#### 【0168】

このように低温燃焼が行われているときにはほとんどスモークを発生させることなく空燃比をリッチにすることができる。従って酸素被毒の解消或いは  $SO_x$  の放出のために排気ガスの空燃比をリッチにすべきときには低温燃焼を行い、低温燃焼のもとで空燃比をリッチにすることもできる。

#### 【0169】

また、上述したように低温燃焼を行うと排気ガス温が上昇する。従って  $SO_x$  の放出のため或いは推積したパーティキュレートを着火燃焼させるために排気ガス温を上昇すべきときに低温燃焼を行わせることもできる。

#### 【0170】

##### 【発明の効果】

高い  $NO_x$  浄化率を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

圧縮着火式内燃機関の全体図である。

##### 【図 2】

$NO_x$  吸蔵触媒の担体表面部分の断面を図解的に示す図である。

##### 【図 3】

還元剤供給による排気ガスの空燃比の変化を示す図である。

## 【図 4】

NO<sub>x</sub> 浄化触媒の担体表面部分の断面を図解的に示す図である。

## 【図 5】

還元剤供給による排気ガスの空燃比の変化を示す図である。

## 【図 6】

NO<sub>x</sub> 浄化率を示す図である。

## 【図 7】

単位時間当りの酸素被毒量を示す図である。

## 【図 8】

NO<sub>x</sub> および SO<sub>x</sub> 放出制御のタイムチャートを示す図である。

## 【図 9】

燃料の種々の噴射パターンを示す図である。

## 【図 10】

単位時間当りの NO<sub>x</sub> 吸収量を説明するための図である。

## 【図 11】

NO<sub>x</sub> および SO<sub>x</sub> 放出制御のタイムチャートを示す図である。

## 【図 12】

還元剤の供給を制御するためのフローチャートである。

## 【図 13】

被毒解消処理を行うためのフローチャートである。

## 【図 14】

SO<sub>x</sub> 放出処理 I を行うためのフローチャートである。

## 【図 15】

NO<sub>x</sub> 放出処理を行うためのフローチャートである。

## 【図 16】

SO<sub>x</sub> 放出処理 II を行うためのフローチャートである。

## 【図 17】

排気ガスの空燃比制御を説明するための図である。

## 【図 18】

還元剤の供給制御を行うためのフローチャートである。

【図 19】

排気ガスの空燃比の変化を示す図である。

【図 20】

被毒解消処理を行うためのフローチャートである。

【図 21】

NO<sub>x</sub> 放出処理を行うためのフローチャートである。

【図 22】

NO<sub>x</sub> 放出時の排気ガス温と触媒塩基性度を示す図である。

【図 23】

SO<sub>x</sub> 放出温度と触媒塩基性度との関係を示す図である。

【図 24】

パティキュレートフィルタを示す図である。

【図 25】

圧縮着火式内燃機関の別の実施例を示す全体図である。

【図 26】

圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図 27】

圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図 28】

圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図 29】

スモークの発生量を示す図である。

【図 30】

燃焼室内のガス温等を示す図である。

【図 31】

運転領域 I, II を示す図である。

【図 32】

空燃比 A/F を示す図である。

## 【図 33】

スロットル弁開度等の変化を示す図である。

## 【符号の説明】

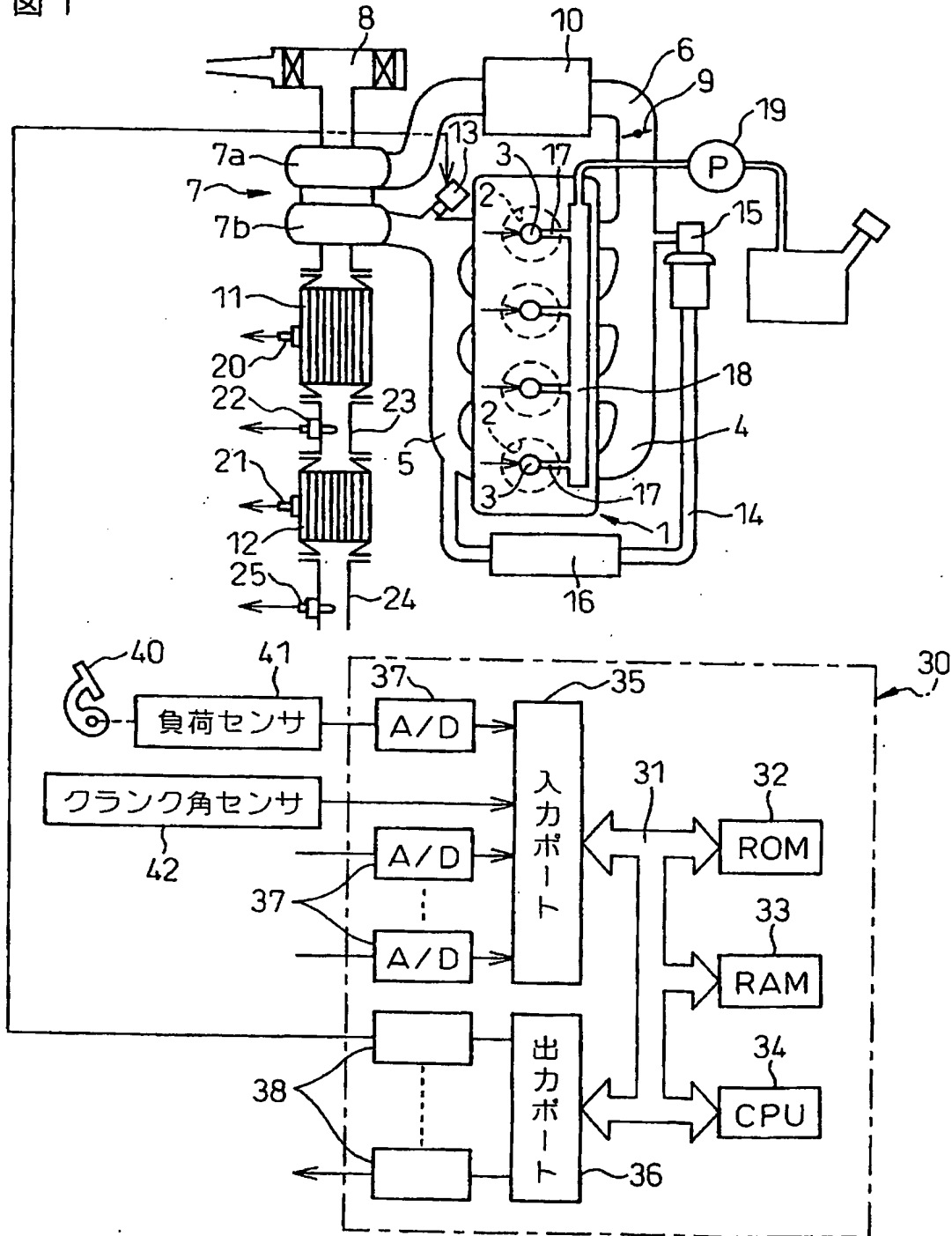
- 3…燃料噴射弁
- 4…吸気マニホルド
- 5…排気マニホルド
- 7…排気ターボチャージャ
- 11…NO<sub>x</sub> 吸蔵触媒
- 12…NO<sub>x</sub> 浄化触媒
- 13…還元剤供給弁

【書類名】

図面

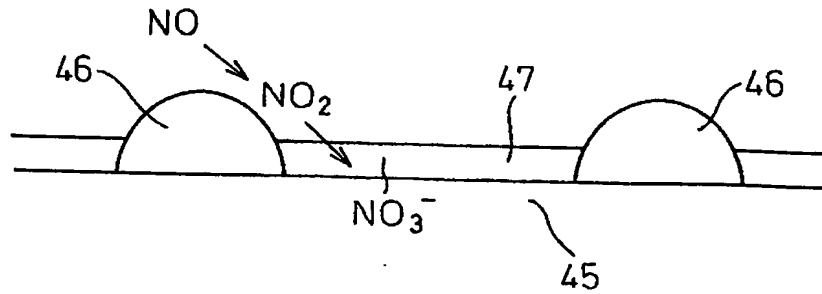
【図 1】

図 1



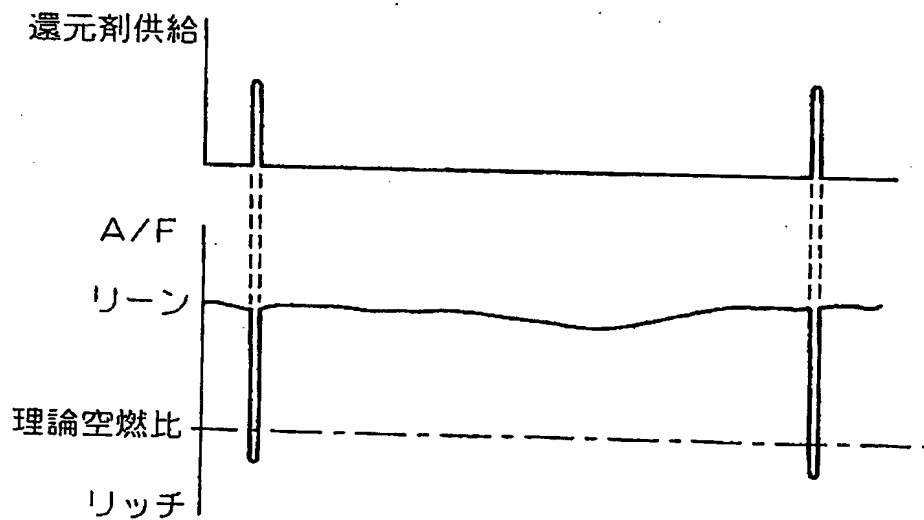
【図 2】

図 2

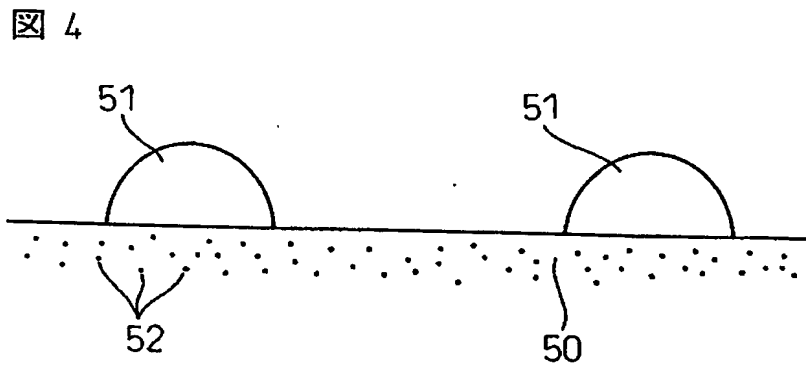


【図 3】

図 3

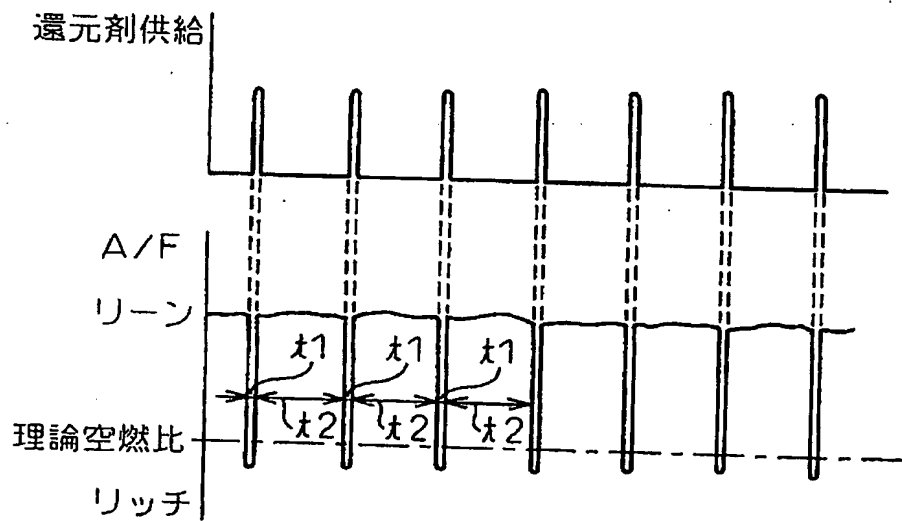


【図 4】



【図 5】

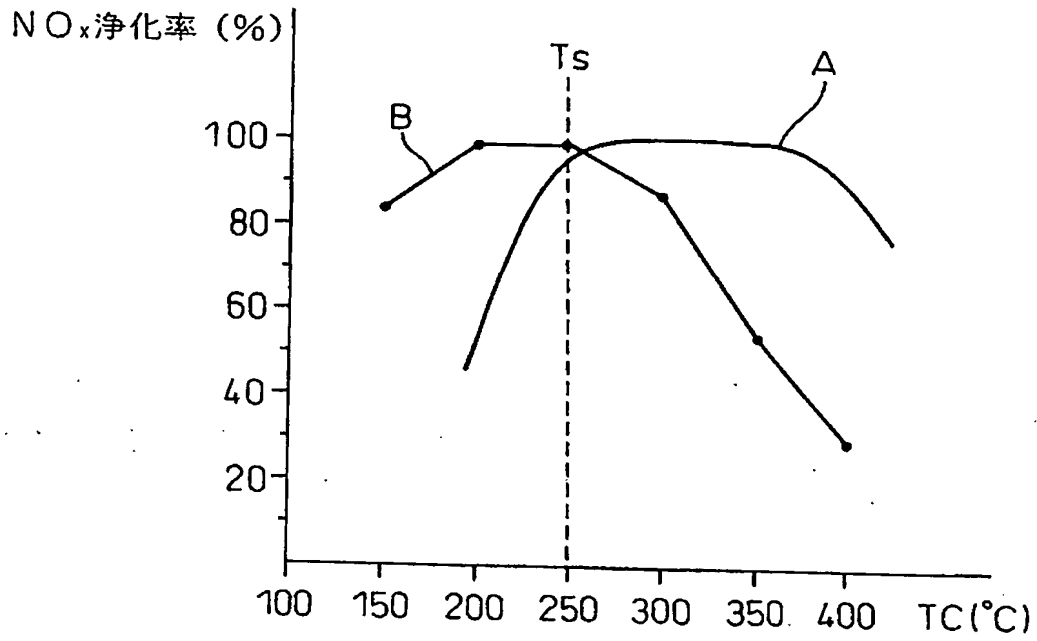
図 5





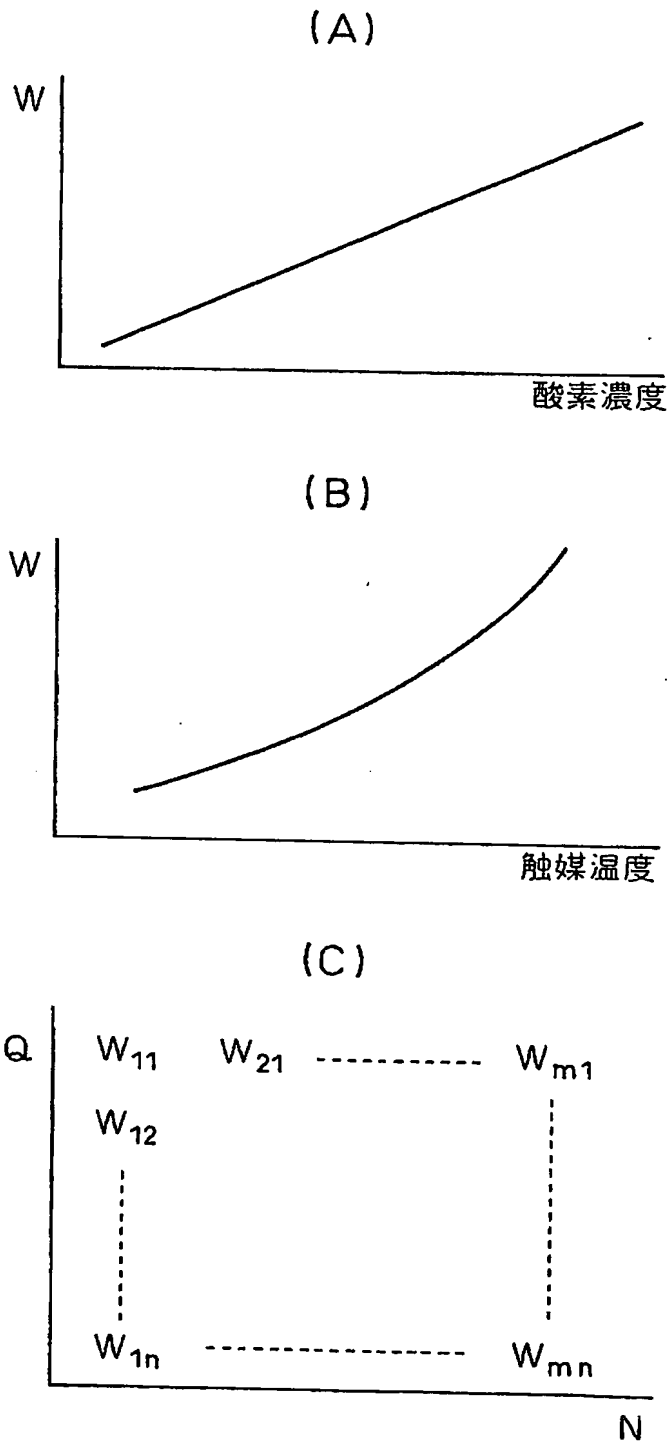
【図 6】

図 6



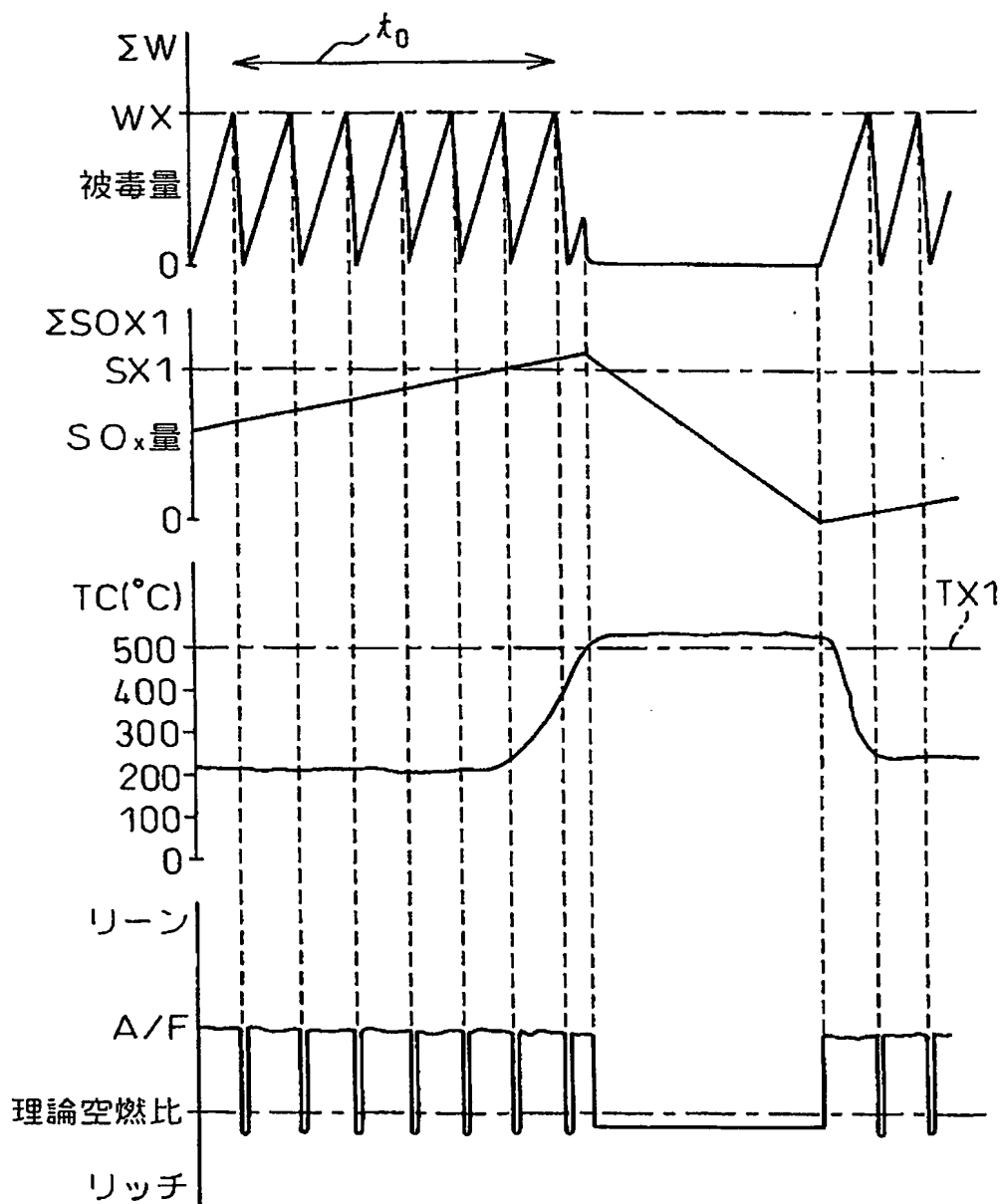
【図 7】

図 7



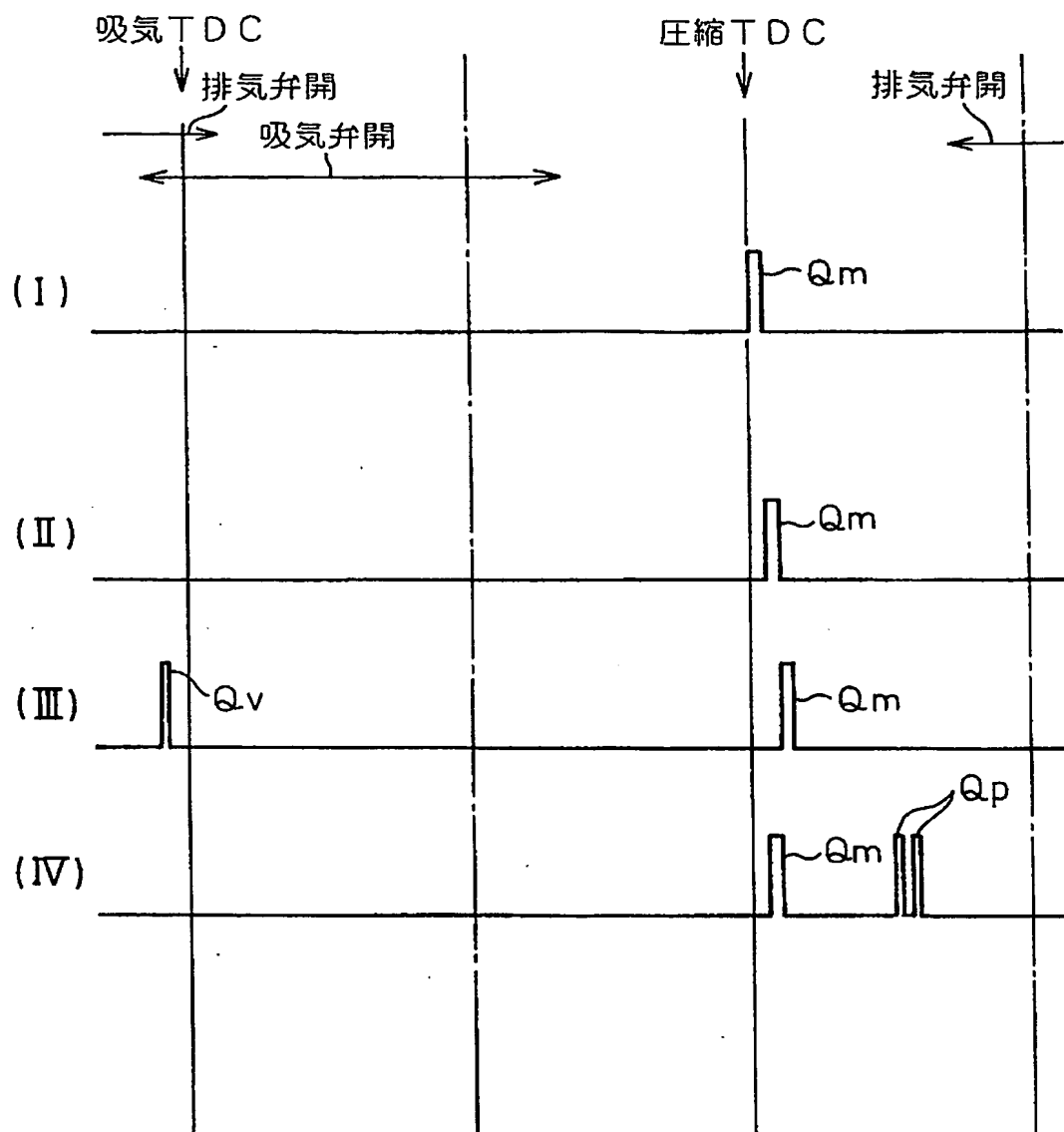
【図 8】

図 8



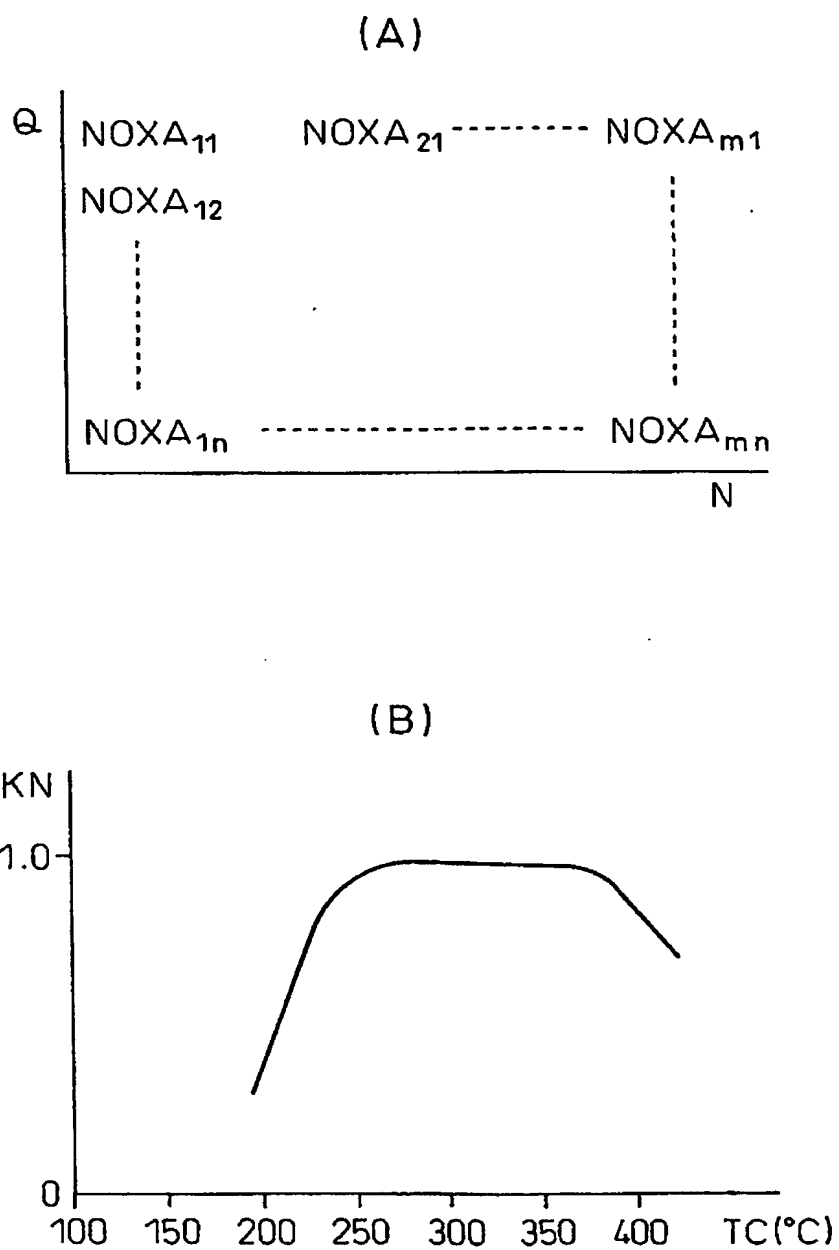
【図 9】

図 9



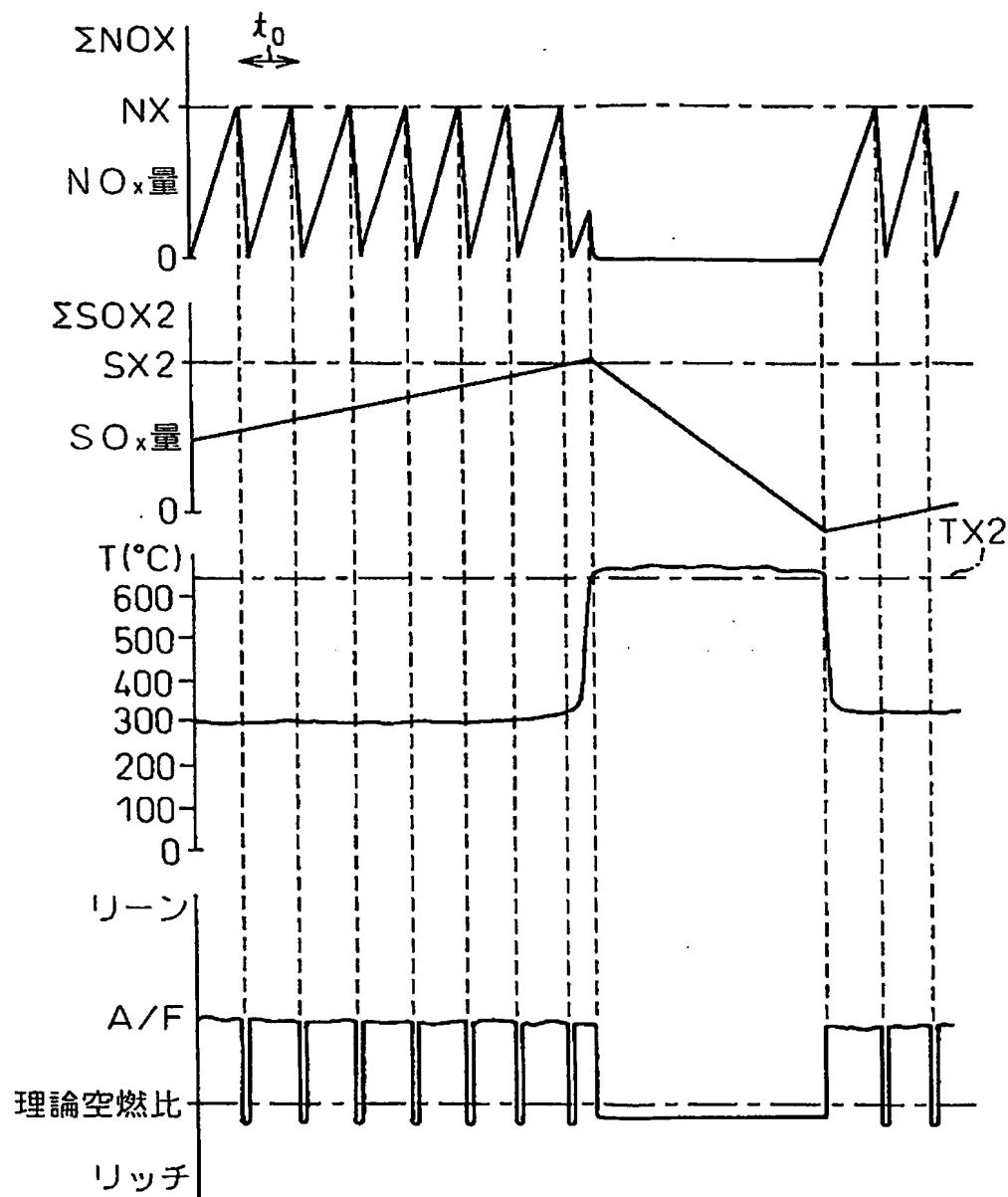
【図 10】

図 10



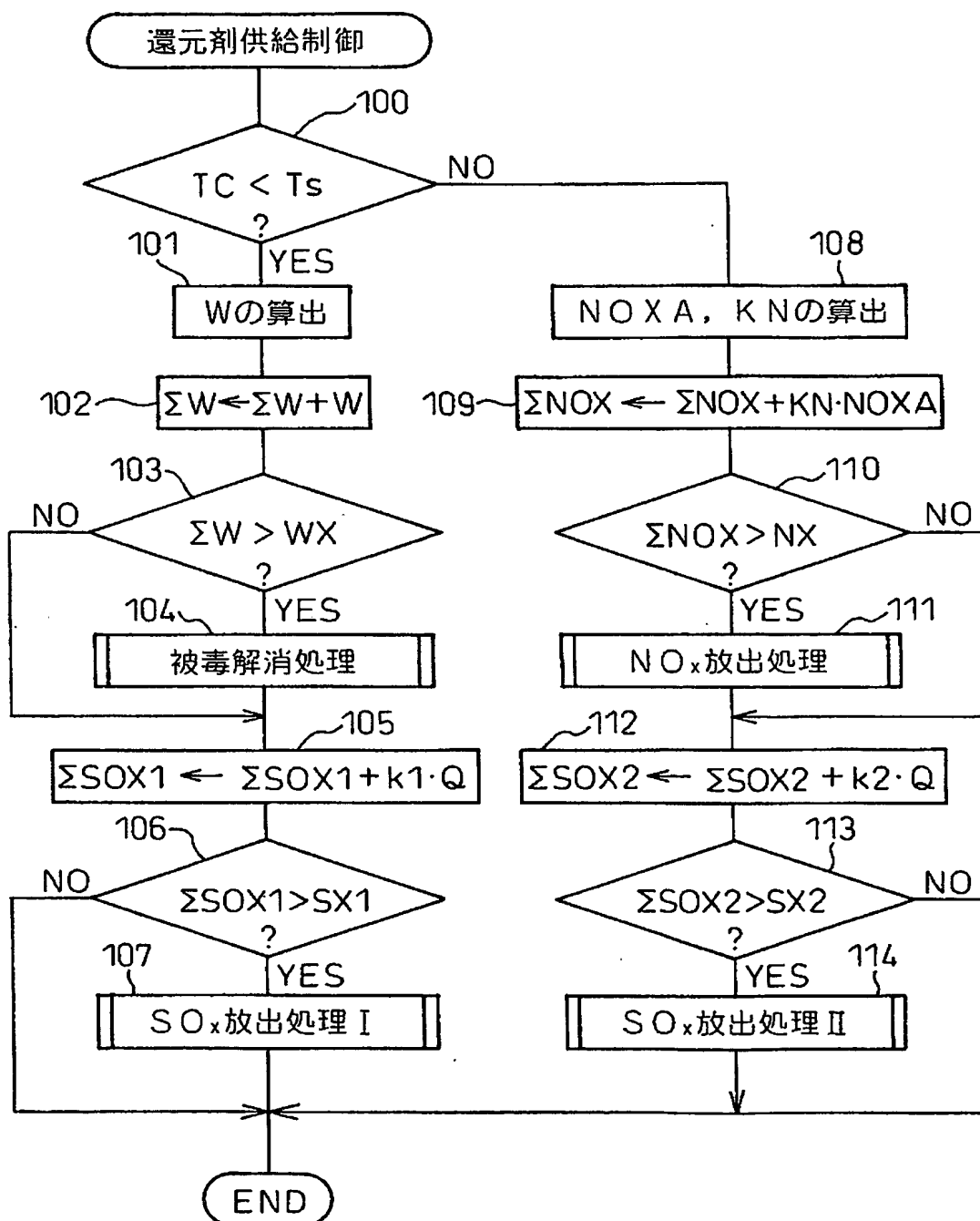
【図 11】

図 11



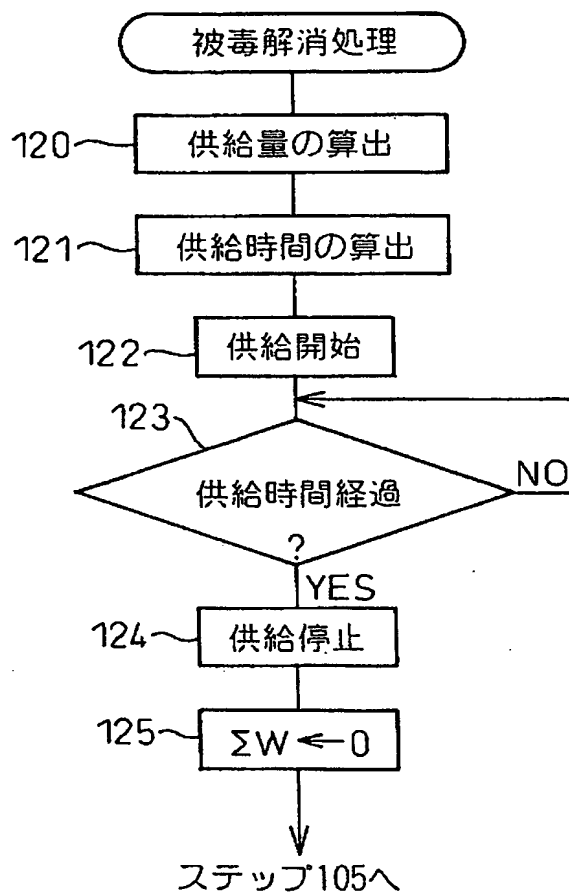
【図 12】

図 12



【図 13】

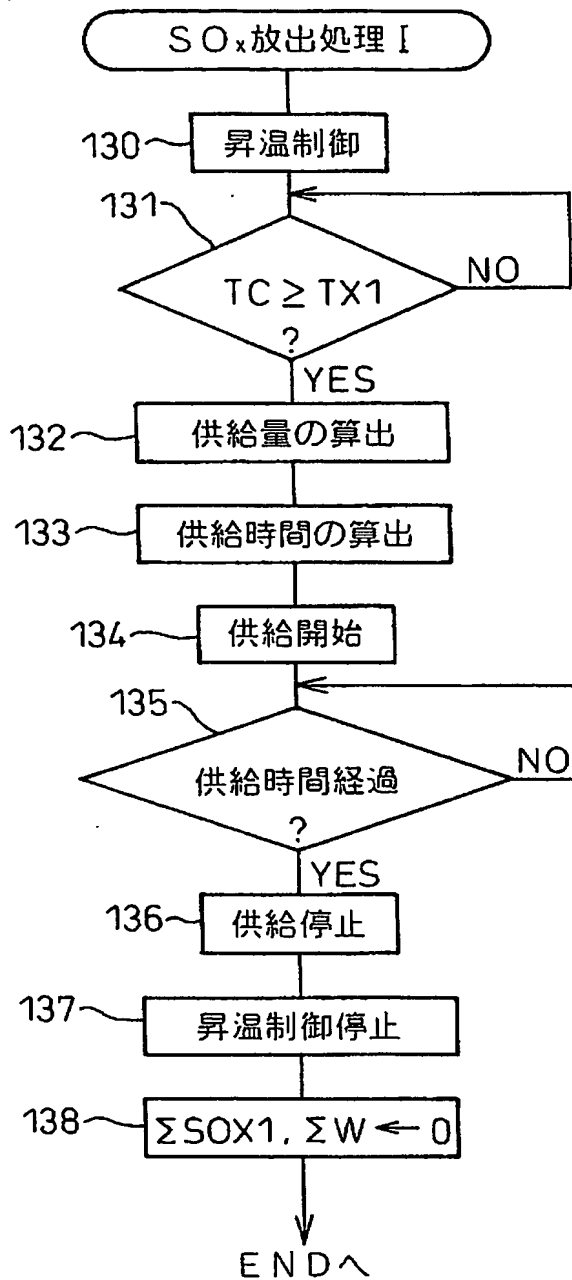
図 13





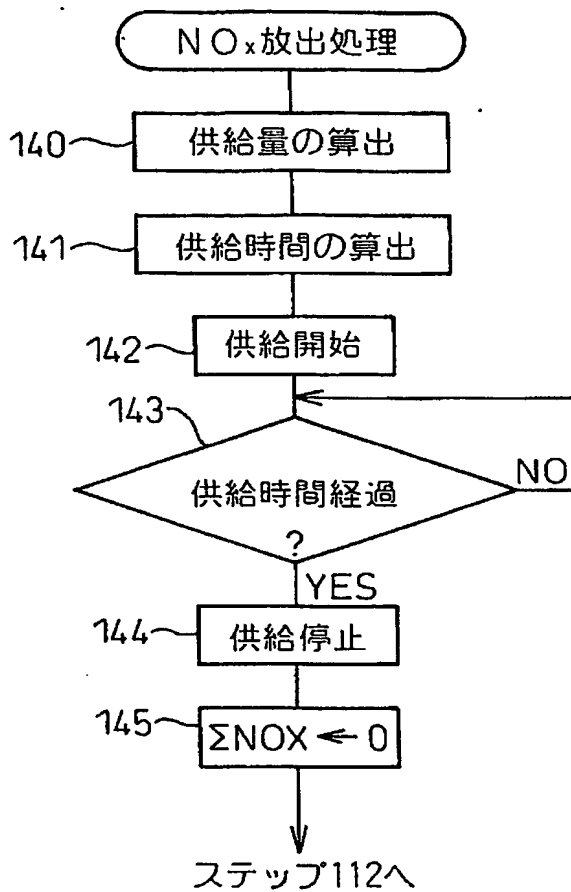
【図 14】

図 14



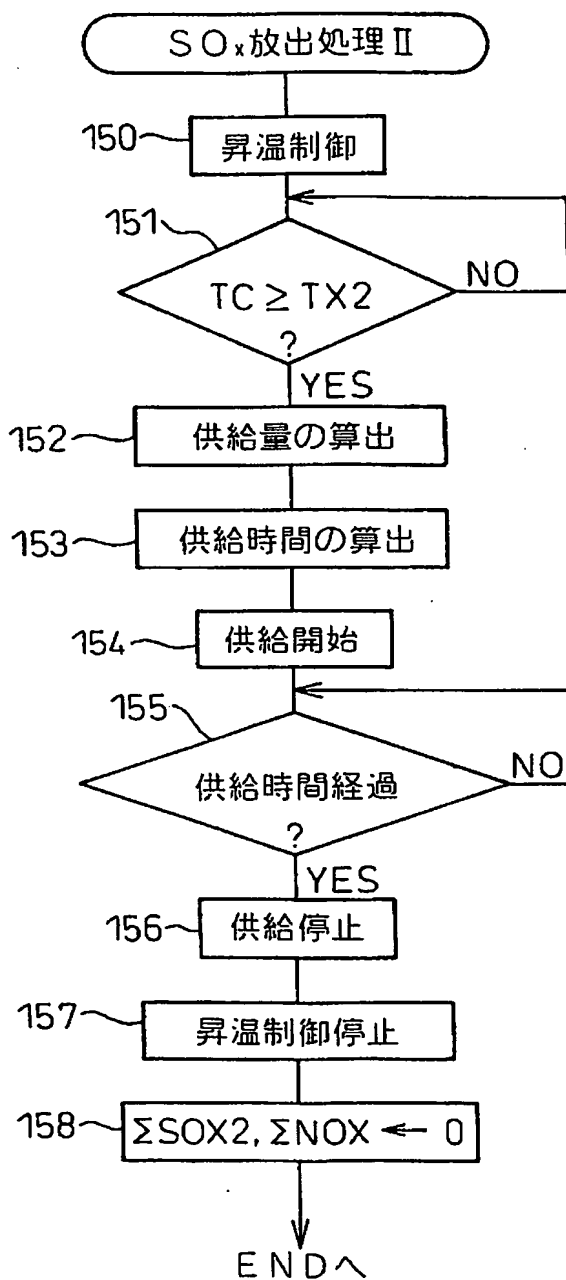
【図 15】

図 15



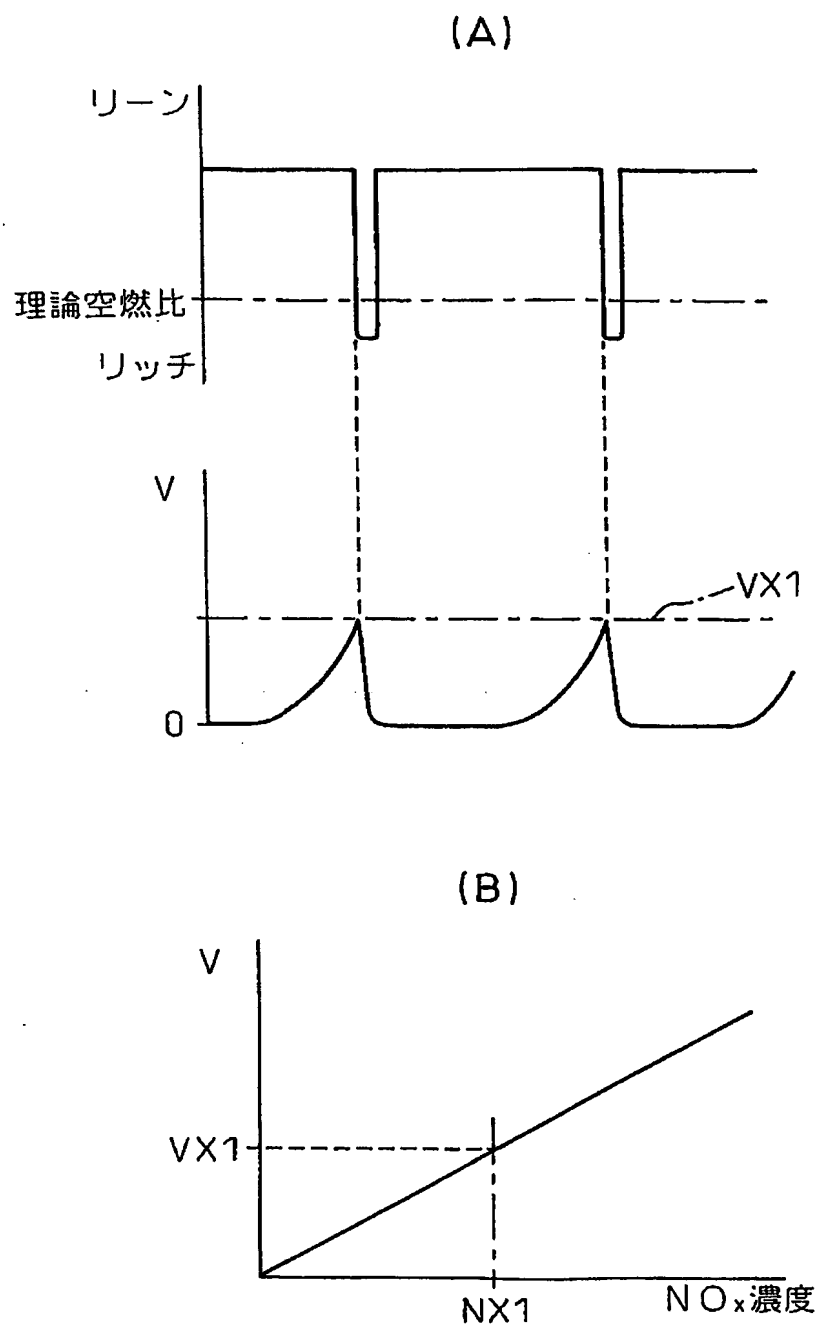
【図 16】

図 16



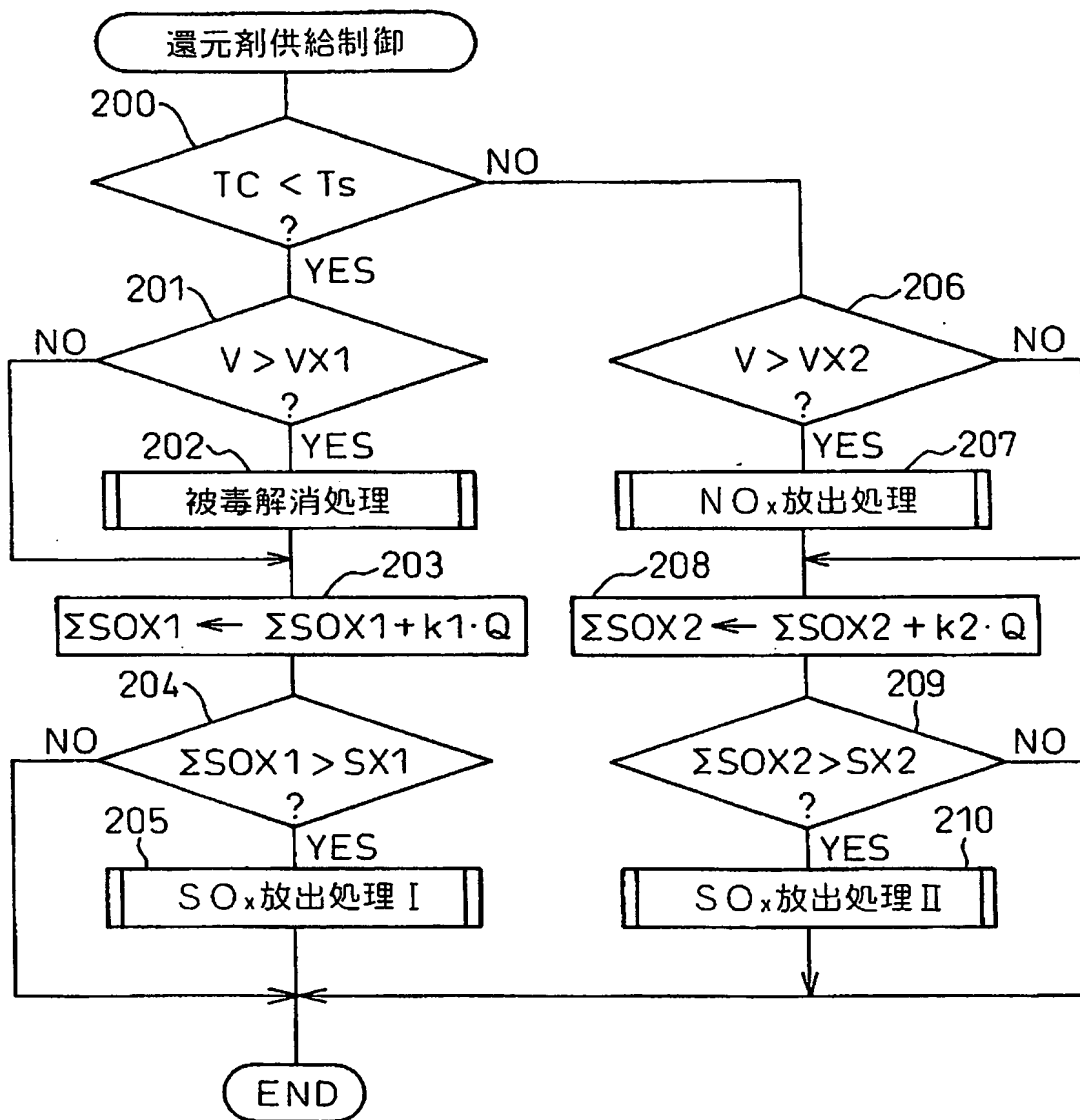
【図 17】

図 17



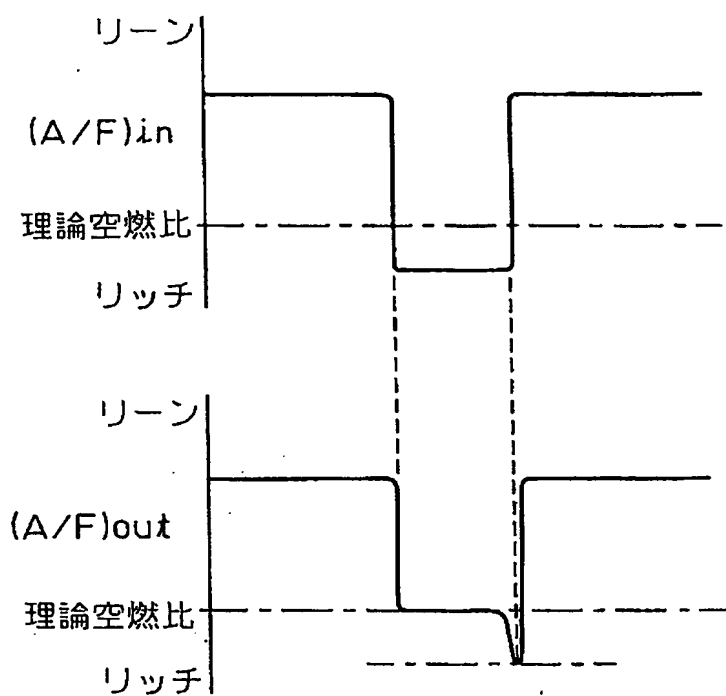
【図 18】

図 18



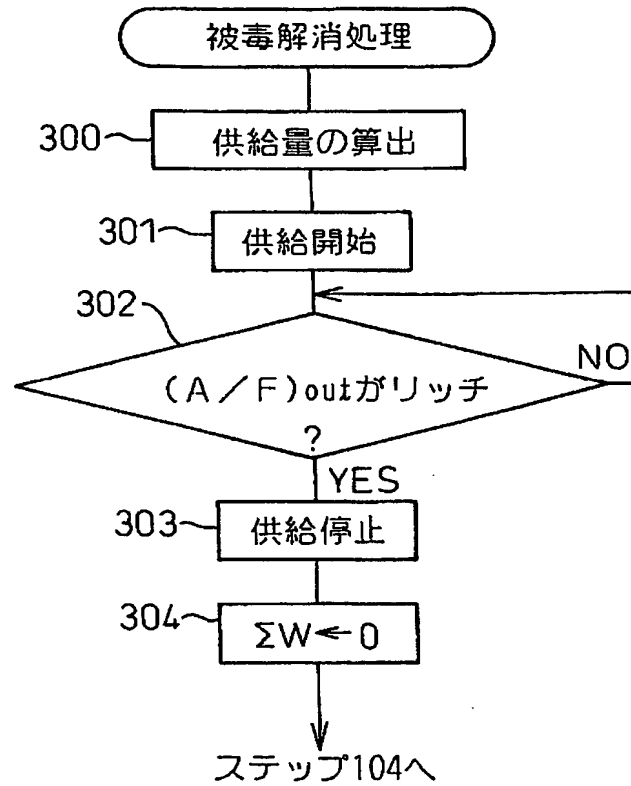
【図 19】

図 19



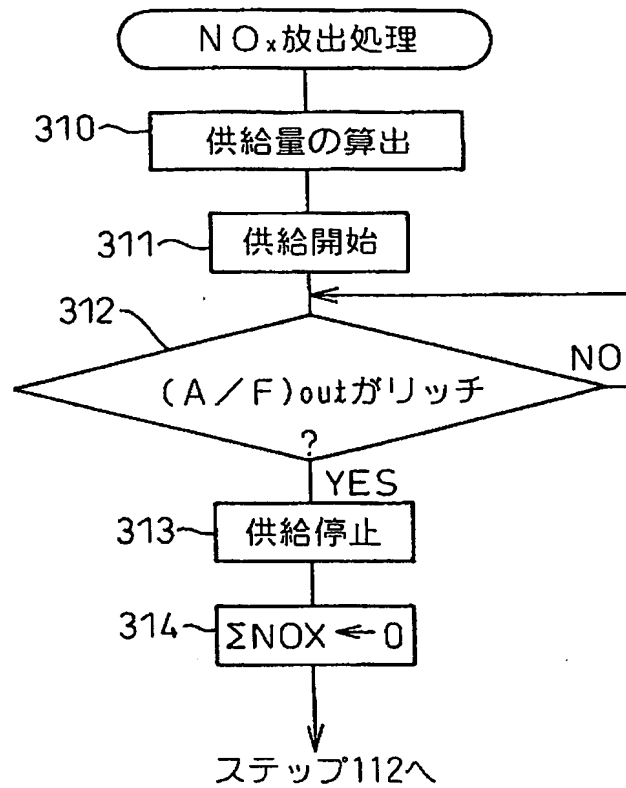
【図 20】

図 20



【図 21】

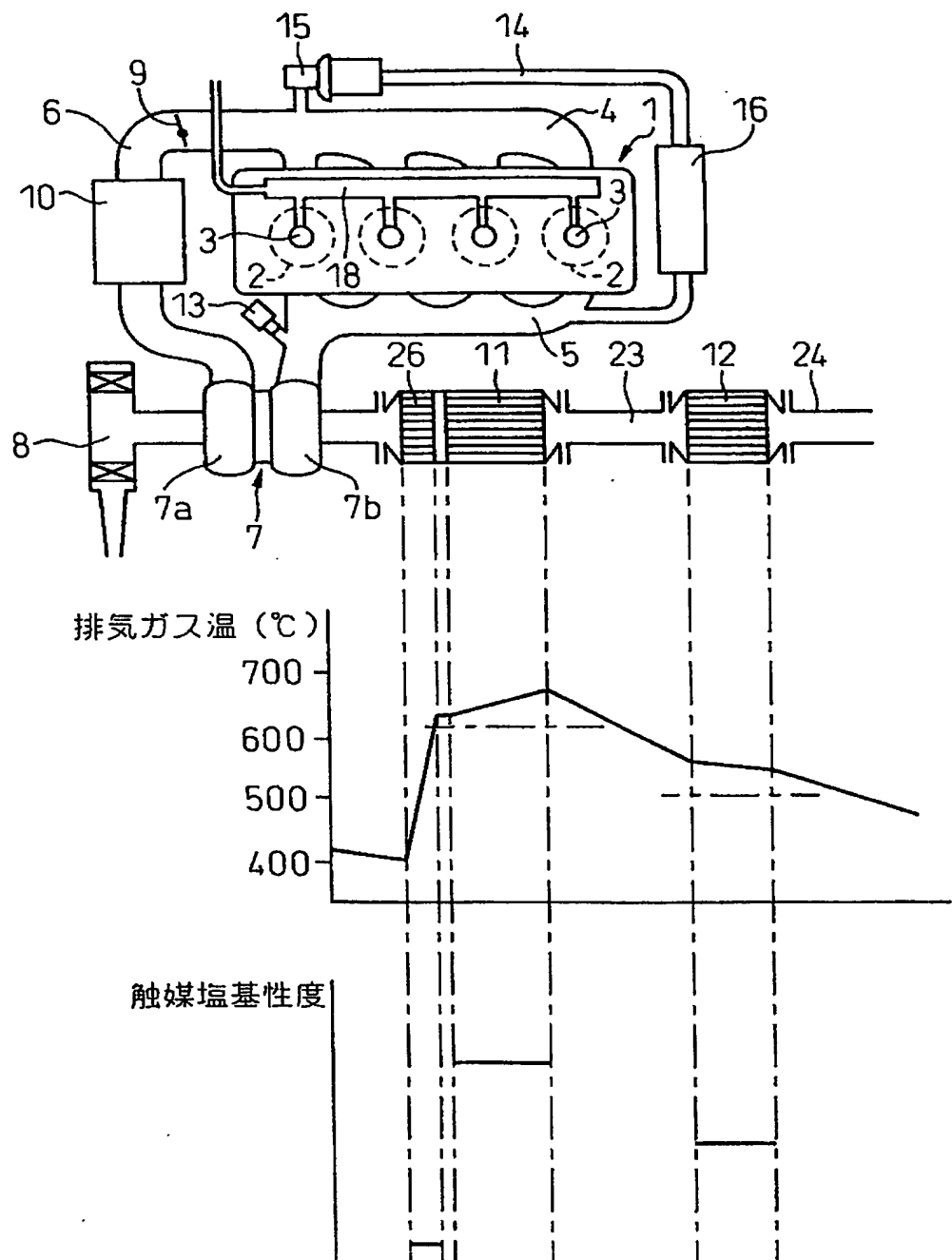
図 21





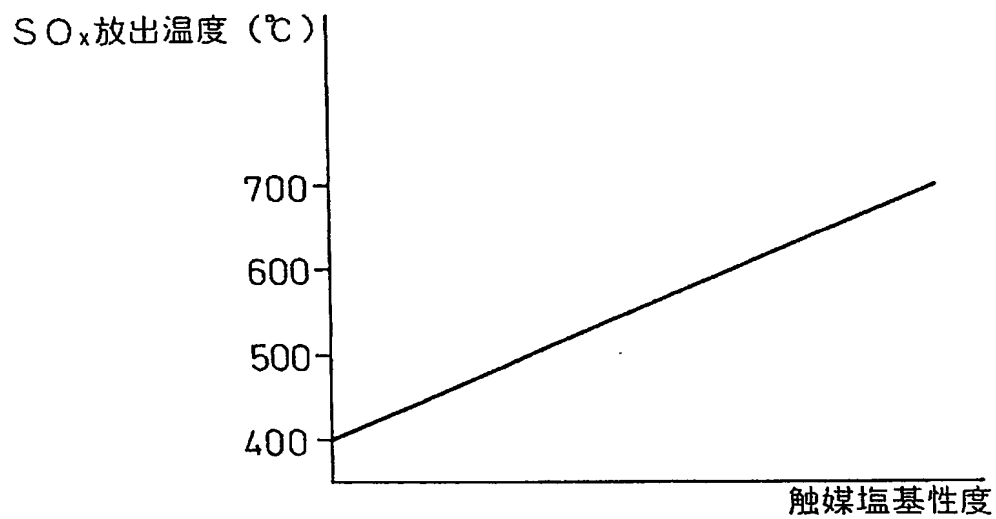
【図 22】

図 22



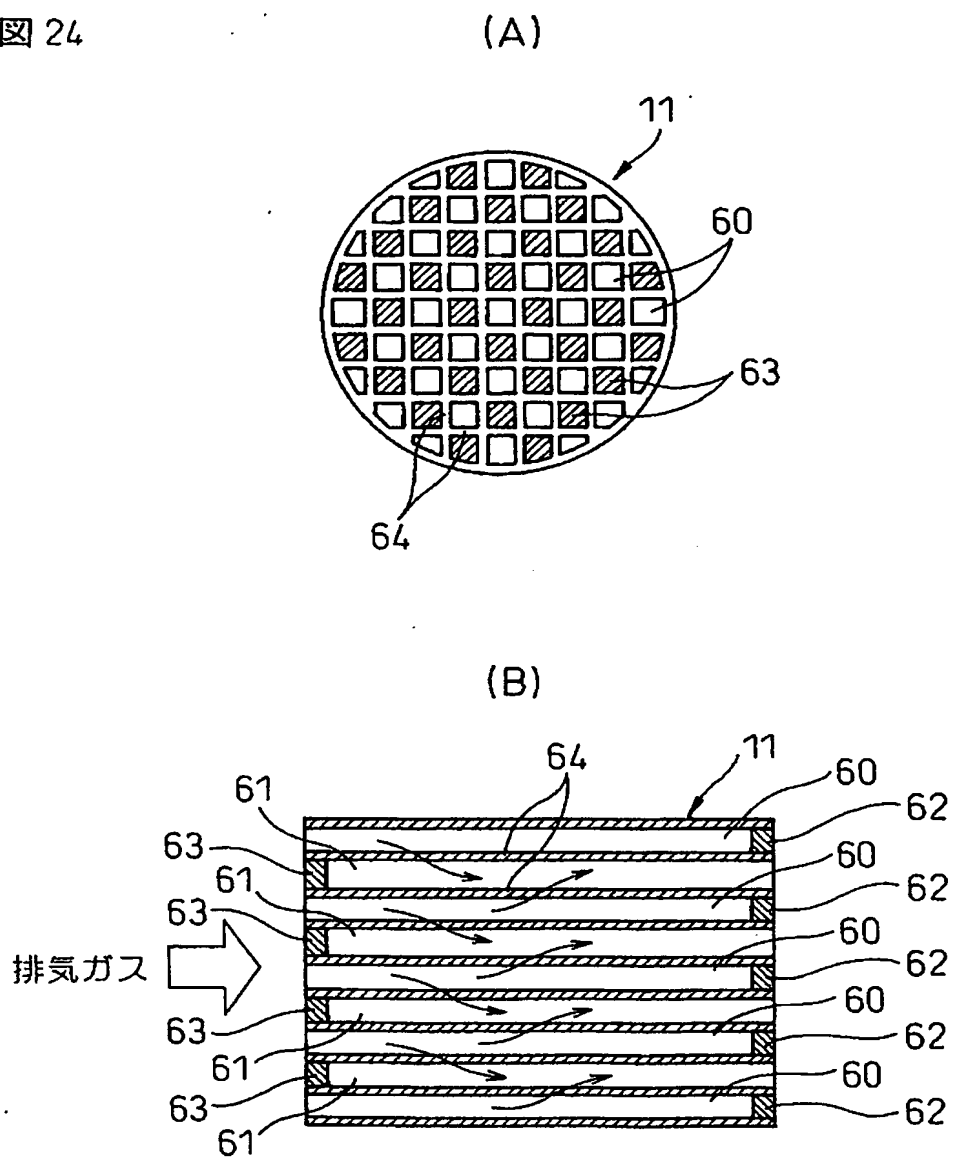
【図 23】

図 23



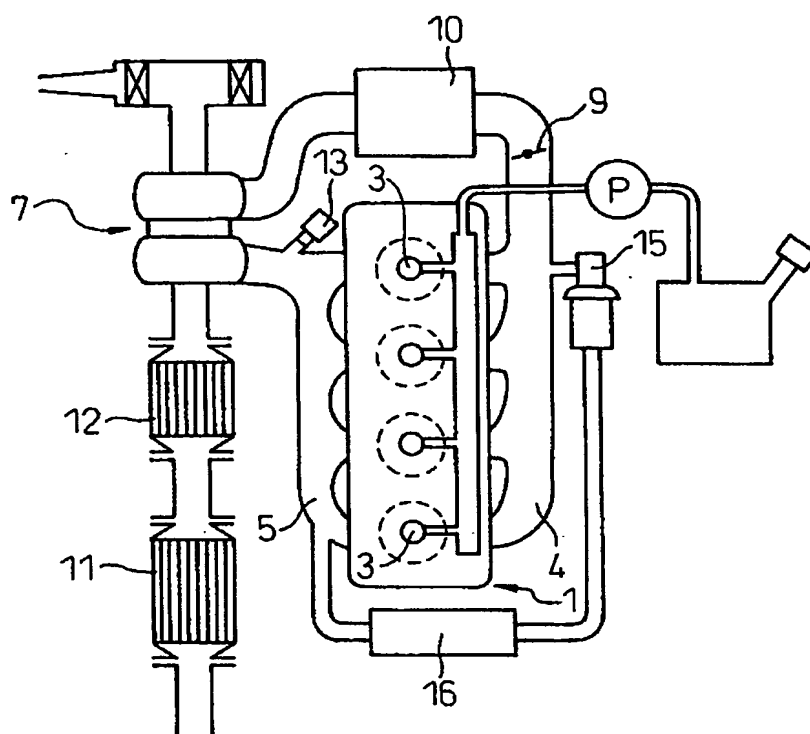
【図 24】

図 24



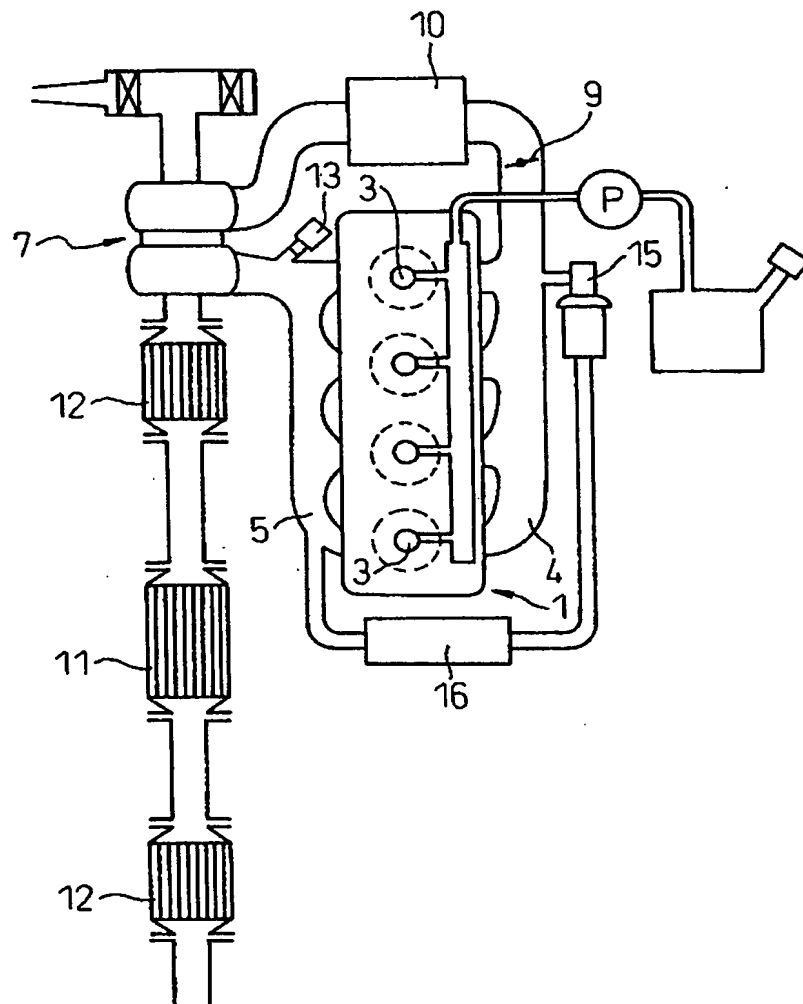
【図 25】

図 25



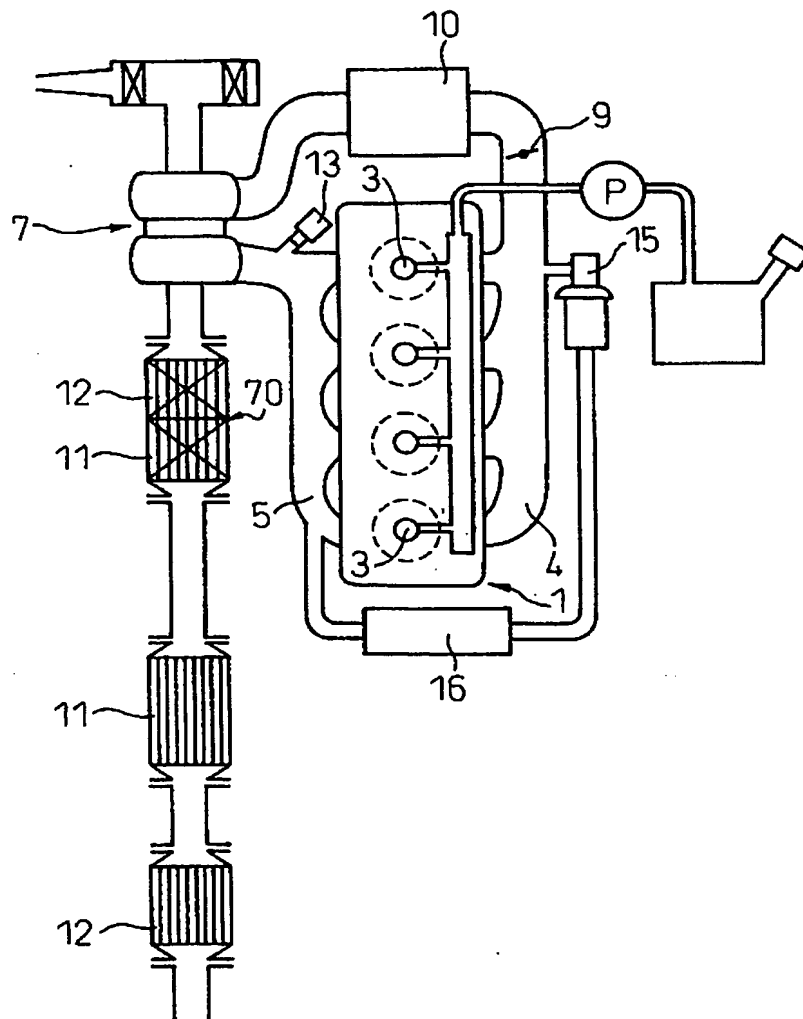
【図 26】

図 26



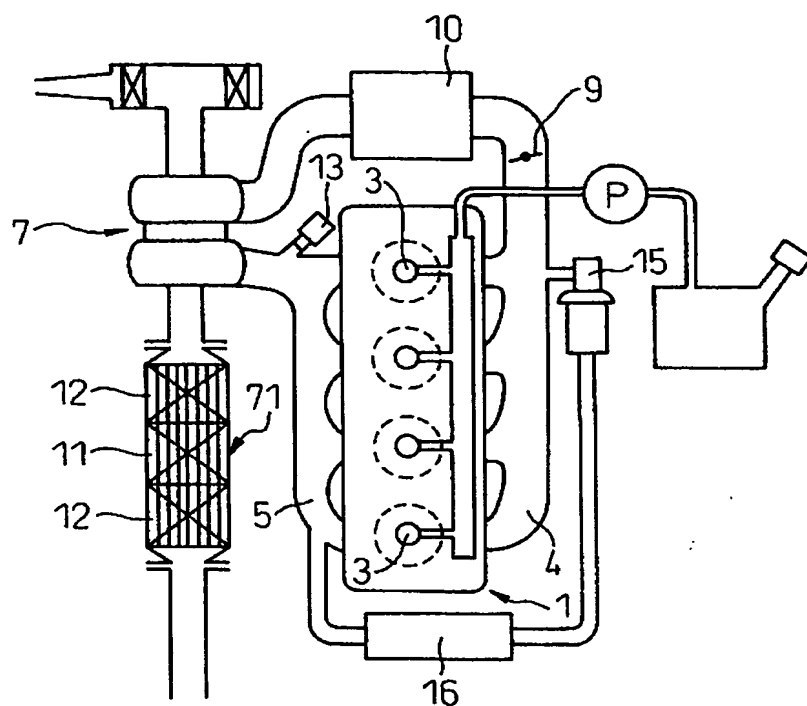
【図 27】

図 27



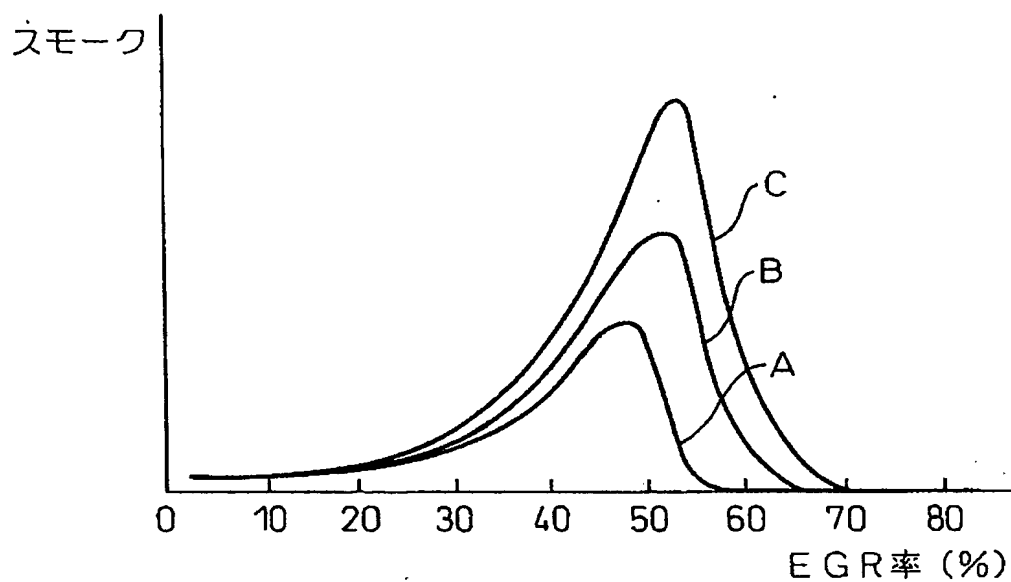
【図 28】

図 28



【図 29】

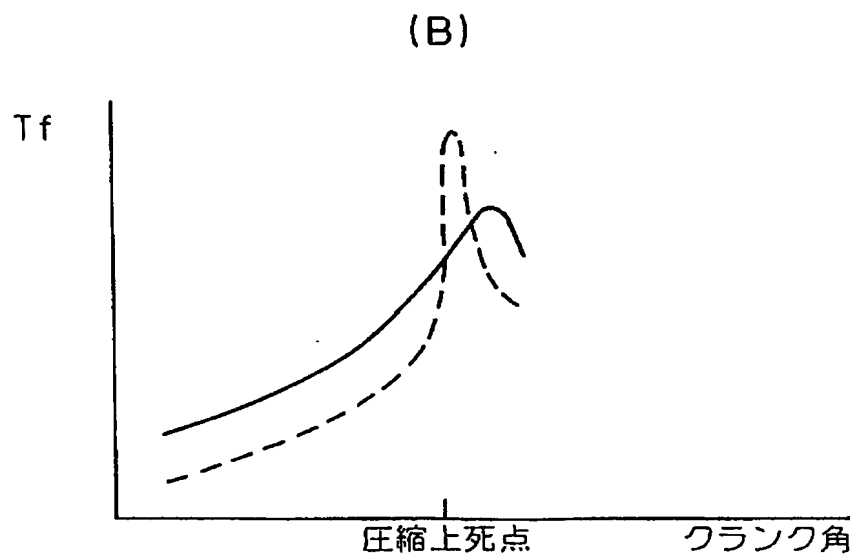
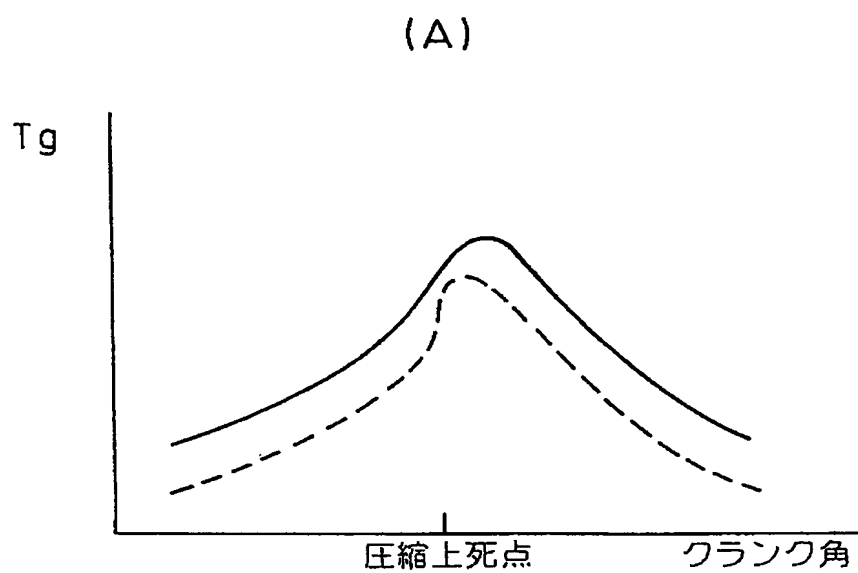
図 29





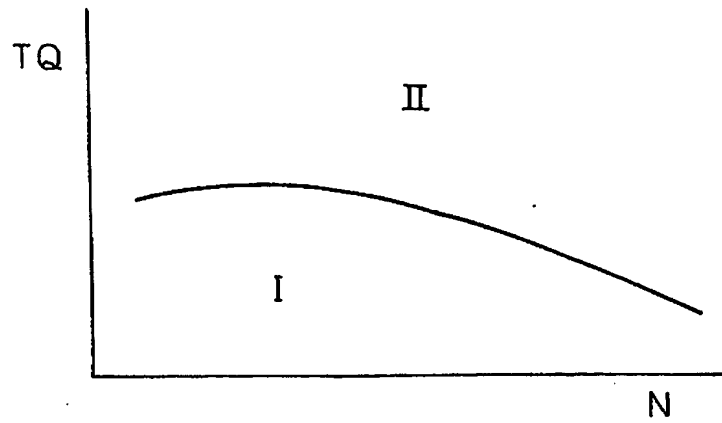
【図 30】

図 30



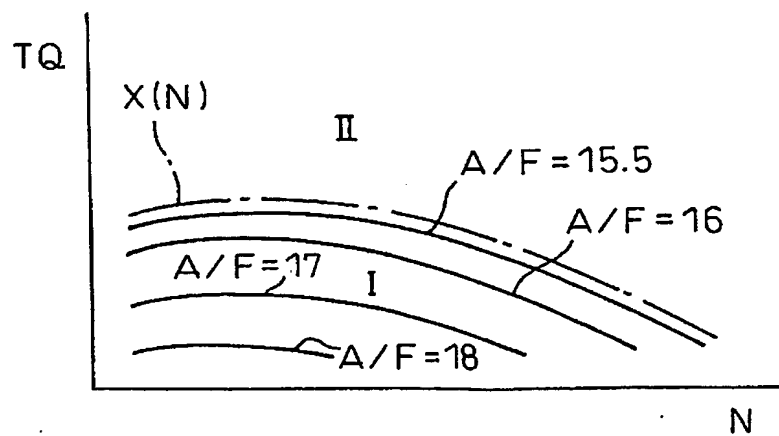
【図 3 1】

図 31



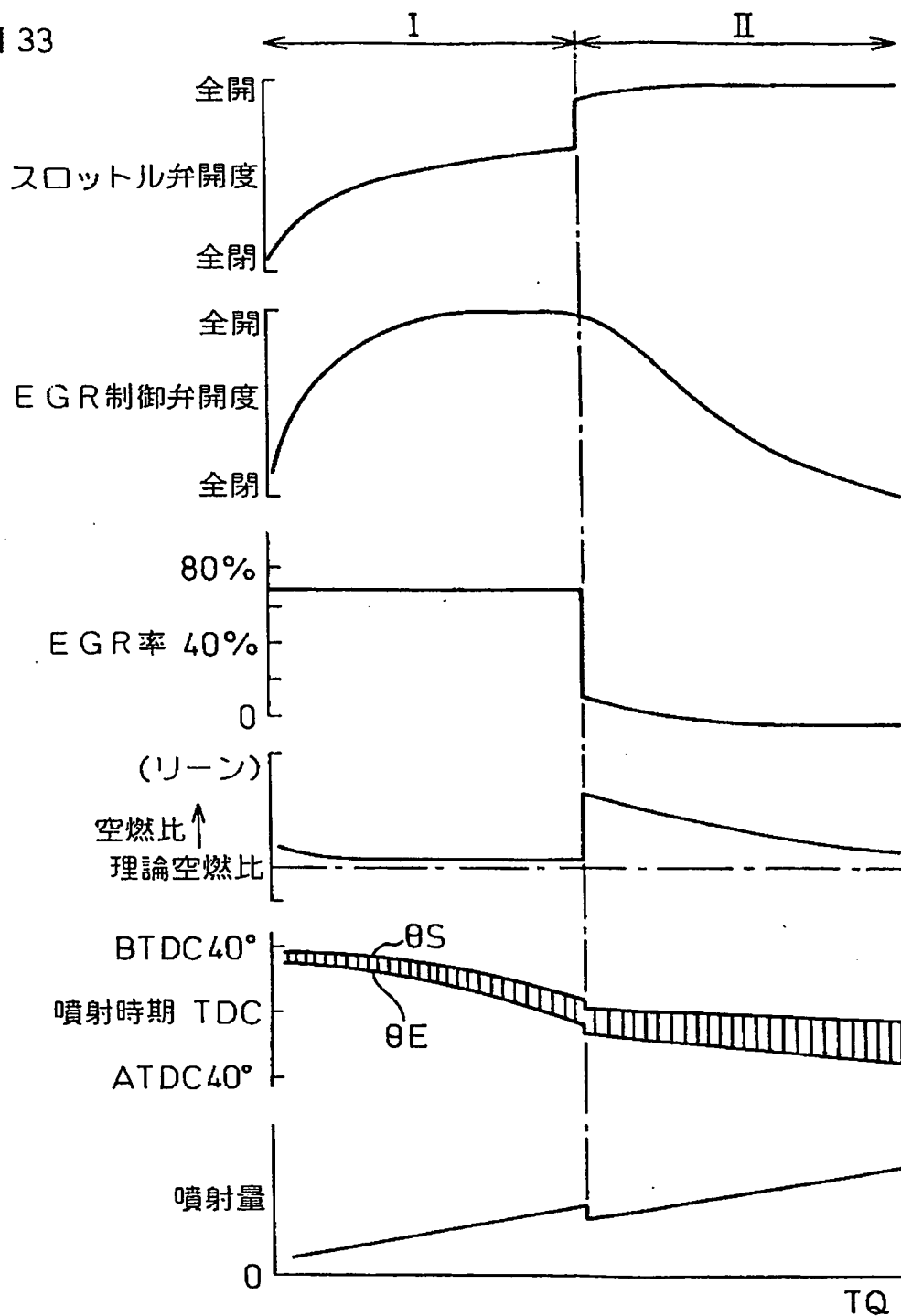
【図 3 2】

図 32



【図 33】

図 33



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い排気ガス温領域に亘って高い $\text{NO}_x$  浄化率を得る。

【解決手段】 担体上に $\text{NO}_x$  吸収剤を担持せず、貴金属を担持した $\text{NO}_x$  浄化触媒 1 2 と、担体上に $\text{NO}_x$  吸収剤および貴金属を担持した $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 1 1 とを機関排気通路内に直列に配置する。排気ガス中の $\text{NO}_x$  が主に $\text{NO}_x$  浄化触媒 1 2 によって浄化されているときには $\text{NO}_x$  浄化触媒 1 2 の貴金属の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、排気ガス中の $\text{NO}_x$  が主に $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 1 1 によって浄化されているときには $\text{NO}_x$  吸蔵触媒 1 1 の $\text{NO}_x$  吸蔵能力が飽和する前に排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 0 5 8 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**